

THÈSES

Présentées à la Faculté des Sciences de Nancy

Pour obtenir le titre de

Docteur d'Université (Sciences physiques)

par

Jean CARPENTIER

D.E.S.T. du C.U.C.E.S. de Nancy

PREMIÈRE THÈSE

**Réalisation et Etude du Fonctionnement
en Continu d'une Installation de Distillation
Extractive en Verrerie Industrielle**

DEUXIÈME THÈSE

Les Hydrocyclones

Soutenues le

19/6/2

devant la Commission d'Examen

MM. GIBERT

Président

LE GOFF

GOSSE

WAHL

Examineurs

Invité

THÈSES

Présentées à la Faculté des Sciences de Lancy

Pour obtenir le titre de

Docteur d'Université Sciences Exactes

par

Jean CARPENTIER

Docteur du C.D.U.C.E.S. de Nancy

PREMIÈRE THÈSE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

DEUXIÈME THÈSE

Les Hydrocyclones

Présentée le

devant la Commission d'Examen

SE-COEF

Président

LE COEF

Conseillers

DOSE

Secr.

THÈSES

Présentées à la Faculté des Sciences de Nancy

Pour obtenir le titre de

Docteur d'Université (Sciences physiques)

par

Jean CARPENTIER

D.E.S.T. du C.U.C.E.S. de Nancy

PREMIÈRE THÈSE

**Réalisation et Etude du Fonctionnement
en Continu d'une Installation de Distillation
Extractive en Verrerie Industrielle**

DEUXIÈME THÈSE

Les Hydrocyclones

Soutenues le

devant la Commission d'Examen

MM. GIBERT

Président

LE GOFF

GOSSE

}

Examineurs

WAHL

Invité

THÈSES

Présentée à la Faculté des Sciences de Nancy

Par M. J. CARPENTIER

Thèse pour le Doctorat en Sciences

1902

J. CARPENTIER

NANCY, 1902

PREMIÈRE THÈSE

Réaction du Sulfure de Carbone
 en Solution dans l'Alcool de Distillation
 Extractive en Vase Industrielle



DEUXIÈME THÈSE

Les Hydrogènes

Nancy, 1902

Nancy, 1902

J. CARPENTIER

J. CARPENTIER

LE GOUT

Examinateur

GROSSE

JURY

JURY

Doyen : M. ROUBAULT
1° Assesseur : M. AUBRY
2° Assesseur ; M. VEILLET

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT-DELSARTE - URION.

Professeurs honoraires : MM. GUTTON - CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE-
 LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHORN - CAPELLE - CODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ
 DIEUDONNE - de MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET -
 OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART.

PROFESSEURS

MM.			
URION	Chimie biologique	HILLY	Géologie
DELSARTE	Analyse supérieure	LE GOFF	Génie chimique
ROUBAULT	Géologie	CHAPON	Chimie biologique
VEILLET	Biologie animale	HEROLD	Chimie industrielle
ECHEVIN	Botanique	SCHWARTZ	Exploit. minière
BARRIOL	Chimie théorique	GAYET	Physiologie
BIZETTE	Physique	MANGENOT	Phytopathologie
GUILLIEN	Electronique	MALAPRADE	Chimie
GIBERT	Chimie physique	HADNI	Physique
HERVE	Calcul dif. et intég.	DELAMARE DEBOUTTEVILLE	Zoologie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	BONVALET	Mécanique physique
DAVID	Chimie organique	Mme ROIZEN	Physique
BOLFA	Minéralogie	KERN	Minéralogie
NICLAUSE	Chimie	BASTICK	Chimie
FAIVRE	Physique appliquée	DUCHAUFOR	Pédologie
AUBRY	Chimie minérale	NEEL	Chimie ind. organique
DUVAL	Chimie	GARNIER	Agronomie
COPPENS	Radiogéologie	WEPPE	Minéralogie appliquée
FRUHLING	Physique	BERNARD	Géologie appliquée
SUHNER	Physique expérimentale		

MAITRES DE CONFERENCES

MM.			
WERNER	Botanique	Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)
REGNIER	Physico-chimie	GUDEFIN	Physique
CONDE	Zoologie	HORN	Physique
GOSSE	Génie chimique	CERF	Mathématiques générales
CHAMPIER	Physique	FRENTZ	Biologie animale
GAY	Chimie biologique	Mme HERVE	Math. (propédeutique)
ROCCI	Géologie	AUROUZE	Géologie
VUILLAUME	Psychophysiologie	FELDEN	Physique M.P.C. (Epinal)
PLAN	Mécanique physique	N.	Physique théor. et nucl.

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM.			
MARI	Chimie (ISIN)	DEVIOT	Physique du solide
LAFON	Physique (ISIN)	DEPAIX	Mathématiques
EYMARD	Math. (propédeutique)	Melle HUET	Analyse supérieure
DANYSZ	Mécanique physique (ISIN)		

Secrétaire Principal : M. CARON

A la mémoire de mon père.

A ma mère

A ma femme et à mes enfants chéris Daniel, Marie-France,
Jean-Paul.

Témoignage de vive affection.

A mon Maître

Monsieur P. Le GOFF

Respectueux hommage -

Nous sommes très heureux d'exprimer notre plus vive reconnaissance et notre profonde gratitude :

à Monsieur WAHL, Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers de Paris. Alors qu'il était Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy il nous a accordé la faveur, à la sortie des cours de la Promotion du Travail, de poursuivre nos études dans le cadre de cette Ecole ; pendant 2 années il a suivi avec bienveillance nos travaux.

à Messieurs PAVAGEAU et QUARRE, Directeurs des Etablissements SOLVAY & C^o à DOMBASLE S/MEURTHE, pour la confiance, les encouragements, le soutien moral et matériel qu'ils nous ont sans cesse prodigués.

C'est avec plaisir que nous présentons à notre Maître, Monsieur le Professeur P. Le GOFF nos plus vifs remerciements pour ses conseils éclairés, pour l'intérêt et la part active qu'il a pris dans nos recherches.

Nous sommes très touchés de l'honneur que nous a fait Monsieur GIBERT , Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy en acceptant la Présidence de notre Jury de thèse et nous remercions cordialement Monsieur le Professeur GOSSE d'avoir bien voulu faire partie de ce Jury.

Nous associons dans une même pensée le personnel technique de l'Ecole, en particulier Monsieur Litaize Chef d'Atelier, pour ses conseils judicieux, Monsieur Chanut souffleur de verre, et Monsieur Jacob du laboratoire de Génie, pour leur habileté et l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée lors du montage de l'installation.

Enfin, nous adressons un amical souvenir à tous nos camarades de laboratoire et de l'Ecole, à Messieurs Le Lec , Vergnes Pentenero Maîtres assistants, Lespinasse, Vigliecca, Nicot, Prost, Le Bec, à ceux de la Promo 60 auprès desquels nous n'avons trouvé que sympathie.

P R E M I E R E T H E S E

=====

Réalisation et étude du fonctionnement en continu
d'une installation de distillation extractive ,
en verrerie industrielle.

I N T R O D U C T I O N.

=====

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur Le Goff, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy. Dans le cadre de l'extension du laboratoire de Génie chimique de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, était prévue la mise au point d'un appareil petit-pilote de distillation extractive fonctionnant en continu. Cet ensemble devait être réalisé entièrement en verre et "Téflon". Monsieur le Professeur Le Goff et Monsieur Le Bec Assistant du laboratoire, avaient dressé les plans de l'installation en collaboration avec les services techniques des Etablissements Sovirel qui ont fourni, gracieusement, une partie importante du matériel.

La mise en place était commencée, en particulier l'implantation des bacs de stockage et des fûts de colonne, quand Monsieur Le Goff m'a demandé d'en poursuivre l'exécution.

L'exposé que nous présentons, peut se diviser en trois grandes parties :

- le choix du mélange à traiter : acétone, tétrachlorure de carbone, tétrachloréthylène, (fait en collaboration avec Monsieur Le Bec), l'étude thermodynamique des 3 constituants et de leur mélange, la recherche d'une méthode d'analyse simple et rapide, sont développés au chapitre 2. Le choix du mélange devait répondre à certains critères :

sécurité, toxicité, ininflammabilité, point d'ébullition relativement bas, bas prix des produits.

- l'aspect technologique du problème, étude du garnissage, du mode de chauffage, de la mise au point de l'ensemble sont décrits au chapitre 3.
- dans la dernière partie nous présentons les résultats expérimentaux obtenus en faisant varier certains paramètres : température d'introduction du solvant, titre du solvant dans le mélange ternaire, titre du binaire. L'exploitation de ces résultats termine le présent exposé.

- Plan de l'exposé -

Chapitre 1.

Généralités sur la distillation extractive.

Chapitre 2.

Propriétés physiques des 3 constituants et de leur mélange.

1. Choix des mélanges.
2. Les corps purs -
 - 21- Variation de la masse spécifique en fonction de la température.
 - 22- Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température.
 - 23- Tensions de vapeur
 - 24- Variation de la chaleur de vaporisation en fonction de la température -
Cas particulier du tétrachloréthylène.
3. Les 3 binaires -
 - 31- Variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition
 - 32- Variation de la masse spécifique en fonction de la composition
 - 33- Les chaleurs de mélange
 - 34- Les courbes d'équilibre.
4. Le ternaire -
 - 41- Méthodes d'analyse
 - 42- Détermination de la composition du ternaire
 - 43- Equilibre liquide - vapeur du ternaire
 - 44- Présentation des résultats.

Chapitre 3.

Etude et réalisation d'un poste de distillation extractive en continu.

1. Exposé du problème.
2. Principe de l'installation.

3. Les colonnes : description -
 - 31- La colonne de distillation extractive
 - 32- La colonne normale de rectification.
4. Mise au point de la colonne extractive -
 - 41- Choix du garnissage
 - 42- Etude du garnissage
 - 43- Etude de la grille-support de garnissage
 - 44- Chauffage du bouilleur.
5. Problèmes techniques généraux à la distillation continue.
 - 51- Adiabacité des colonnes
 - 52- Tête de reflux
 - 53- Niveau liquide des bouilleurs
 - 54- Mesure des températures
 - 55- Prises d'échantillons et purges.
 - 56- Mesure des débits
 - 57- Réglage de la température des alimentations
 - 58- Assemblage des éléments "standard".
6. Conduite d'une installation extractive en continu -
 - 61- Programme de marche et calcul des bilans prévisionnels.
 - 62- Préparation et mise en service du groupe
 - 63- Stabilité chimique du mélange utilisé.

Chapitre 4.

Résultats et étude du mécanisme de la distillation extractive -

1. Résultats bruts expérimentaux
 - 11- Présentation des résultats
 - 12- Cohérence des résultats obtenus.
2. Variations des débits et des compositions dans la colonne à garnissage.
 - 21- Le reflux interne
 - 22- Influence de la température du solvant.
 - 23- Influence de l'état vaporisé ou non de l'alimentation binaire
 - 24- Température optimale d'introduction du solvant.

3. Méthode graphique en diagramme pseudo-binaire -
 - 31- Volatilité du pseudo-binaire
 - 32- Equations des droites opératoires
 - 33- Exemple d'application ; Essais n° 2 et n° 9.
4. Méthode graphique en diagramme ternaire -
 - 41- Rappel de la méthode
 - 42- Application aux essais n° 2-5-9-10 .
5. Méthode graphique en diagramme binaire-clef -
 - 51- Tracé du diagramme
 - 52- Fractionnement indésirable dans la zone de récupération
 - 53- Equations des droites opératoires
 - 54- Application à un exemple de la littérature
 - 55- Application à l'essai n° 9 -

- CONCLUSION -

- ANNEXES -

- Annexe I. Description du poste d'étude des pertes de charge dans les garnissages.
- Annexe II. Exemple de calcul d'un bilan prévisionnel de matière et de chaleur ; essai n° 10 .
- Annexe III. Exemple de calcul de la température T_I relative au 1er plateau d'épuisement.
- Annexe IV. Exemple de calcul de la température optimale d'introduction du solvant.
- Annexe V. Critique de la validité des hypothèses de Lewis.

CHAPITRE 1.

=====

Généralités sur la distillation extractive.

A côté de la rectification ordinaire, il existe des procédés de rectification dits sélectifs qui reposent sur le fait qu'on ajoute au mélange binaire à séparer un "additif" ; ce tiers corps est souvent appelé inexactement : extracteur, entraîneur ou solvant ; il peut être liquide, solide et aussi gazeux et doit agir sélectivement sur la phase liquide de sorte que la volatilité relative (1) des composants soit relevée, et facilite la séparation du mélange. On distingue 2 procédés de rectification sélective :

- la rectification azéotropique
- la rectification extractive.

Les qualités physico-chimiques exigées pour le tiers corps caractérisent chacun des 2 procédés.

1. Dans le procédé de rectification azéotropique, le tiers corps doit être liquide et donner obligatoirement un azéotrope avec l'un des constituants du binaire (1 et 2); le point d'ébullition du tiers corps doit alors se situer au voisinage des points d'ébullition des corps à séparer, il doit être totalement vaporisé. Si le binaire à séparer donne déjà un azéotrope, le nouvel azéotrope binaire formé (tiers corps et un des constituants) ou ternaire formé (tiers corps et les 2 constituants) doit bouillir à plus basse température que le ou les premiers ; il sera évacué en tête de colonne. La rectification azéotropique peut être continue ou discontinue.

Le procédé dû à S. Young (3) de deshydratation de l'éthanol par addition de benzène constitue l'illustration la plus typique de la rectification azéotropique.

2. Dans le procédé de rectification extractive, le tiers corps ne doit pas, par définition, donner d'azéotrope avec le mélange à séparer (1 et 2) . Cela signifie que son point d'ébullition doit être relativement éloigné de ceux des constituants du dit mélange. Les tiers corps à hauts points d'ébullition sont injectés en continu dans la partie supérieure de la colonne et descendent au bouilleur d'où ils sont extraits. Dans le cas beaucoup plus rare où le point d'ébullition est inférieur à celui des constituants du binaire, le tiers corps est injecté à la base de la colonne et s'élève d'une façon continue de bas en haut sous forme de vapeur : dans ce domaine on citera le cas particulier où le tiers corps peut aussi être un gaz, qui, à haute pression, est susceptible d'influer sur les coefficients d'activité des constituants à séparer. Il ne faut pas confondre ce procédé avec la méthode d'entraînement à la vapeur où le corps recueilli en recette est simplement déplacé sous une autre forme physique par le gaz porteur.

Cet exposé traitera uniquement des tiers corps à point d'ébullition plus élevés, donc à faible volatilité, et plus particulièrement des tiers corps liquides, bien que dans cette catégorie, on puisse classer les tiers corps solides à volatilité négligeable.*

On distinguera 2 cas principaux :

1er cas : les constituants du binaire à scinder ne comportent pas d'azéotrope.

- ou ils forment une solution idéale mais à points d'ébullition voisins et leur volatilité relative constante est proche de l'unité (cas des mélanges de butènes et de butanes).

- ou ils forment une solution réelle et dans une partie du diagramme d'équilibre liquide vapeur leur volatilité relative tend vers l'unité (cas du binaire toluène, méthylcyclohexane).

2ème cas : les constituants du binaire à scinder comportent un azéotrope.

au point azéotropique, la volatilité relative est égale à 1 et la rectification ordinaire sous la pression atmosphérique ne permet pas de séparer l'azéotrope.

Dans les 2 cas, un solvant liquide à haut point d'ébullition par rapport aux points d'ébullition des constituants considérés purs du binaire, correctement choisi, peut :

- ou exalter la volatilité relative du mélange binaire et la rendre beaucoup plus grande que l'unité en modifiant profondément le coefficient d'activité γ_1 du constituant le plus volatil,

- ou rendre plus petite que l'unité la volatilité relative du mélange binaire en agissant sur le coefficient d'activité γ_2 du constituant le moins volatil. Pour les mélanges idéaux ou réels, ce dernier phénomène est désigné sous le nom d'inversion de la volatilité relative.

Les 4 exemples suivants illustreront ces différentes possibilités; les exemples 1 et 2 traitent l'action du tiers corps sur le coefficient d'activité γ_1 (cas d'une solution réelle, cas d'un azéotrope) et dans les exemples 3 et 4 l'influence du tiers corps sur le coefficient d'activité γ_2 (cas d'une solution réelle, cas d'un azéotrope).

1er exemple - mélange toluène, méthylcyclohexane (6) où la volatilité relative sous 1 atmosphère est inférieure à 1,05 pour un titre molaire de 0,80 de méthylcyclohexane (fig.n°1) ; l'addition d'aniline relève sa volatilité relative.

2ème exemple - mélange toluène, "fraction paraffénique" du pétrole (7) qui, sous une atmosphère forme un azéotrope pour un titre molaire de parafféniques de 0,49 (fig.n°2) : la présence de phénol fait dispa-

raître l'azéotrope et rend la volatilité relative plus grande que l'unité sur tout le diagramme d'équilibre.

3ème exemple - mélange eau, acide acétique (8) où la volatilité relative est inversée par addition d'acide sulfurique ; le point d'inversion se fait pour une concentration de 12 % en poids de ce dernier (fig. n°4).

4ème exemple - mélange acétone, acétate de méthyle (9) sous une pression de 720 mm Hg comportant un point azéotropique pour un titre molaire en acétone de 0,60 (fig.n° 3) ; en présence d'eau la volatilité relative devient plus petite que l'unité tout au long du diagramme d'équilibre.

3. Nomenclature des compositions de mélanges.

Pour représenter la composition des phases liquides et vapeurs on utilisera, suivant la commodité des calculs l'une ou l'autre des notations suivantes :

- les titres molaires vrais : x (pour les liquides) et y (pour les vapeurs) tels que définis dans la 4ème colonne du tableau (I).

- les titres molaires fictifs : $\mathcal{X}$ (pour les liquides) et U (pour les vapeurs) qui se réfèrent au mélange binaire à séparer et font abstraction du solvant ; ces grandeurs sont définis dans la colonne (5) du tableau (I).

On passe aisément des premiers aux seconds par les relations

$$\mathcal{X}_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad \text{et} \quad U_1 = \frac{y_1}{y_1 + y_2}$$

Dans certains cas, comme par exemple sur la fig.n° 4, on utilisera des grandeurs pondérales, au lieu de grandeurs molaires ; pour les distinguer on affectera ces grandeurs de l'indice p : x_p et y_p .

Les relations d'équilibre liquide-vapeur s'expriment :

- soit à l'aide des "volatilités absolues" K par exemple.

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{\gamma_1 P_1^0}{P}$$

où P est la pression totale

P_1^0 est la pression de vapeur du constituant (1)

à la température considérée et γ_1 le coefficient d'activité de ce constituant dans le mélange.

- soit à l'aide de la "volatilité relative" α_{1-2} définie par le rapport des volatilités absolues.

$$\alpha_{1-2} = \frac{K_1}{K_2} .$$

soit encore

$$\alpha_{1-2} = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2} = \frac{\gamma_1 P_1^0}{\gamma_2 P_2^0}$$

TABLEAU N° I

Corps	Indice	Nombre de moles dans le mélange	Titres molaires	
volatil	1	N_1	$x_1, y_1 = N_1 / (N_1 + N_2 + N_3)$	$\mathcal{E}_1, U_1 = N_1 / (N_1 + N_2)$
lourd	2	N_2	$x_2, y_2 = N_2 / (N_1 + N_2 + N_3)$	$\mathcal{E}_2, U_2 = N_2 / (N_1 + N_2)$
solvant	3	N_3	$x_3, y_3 = N_3 / (N_1 + N_2 + N_3)$	$\mathcal{E}_3, U_3 = N_3 / (N_1 + N_2)$

* Le tiers corps solide - Si le tiers corps est un solide minéral, il doit être soluble dans le binaire à scinder; dans le cas où il ne le serait pas, on l'introduira à l'état dissous avec un solvant approprié qui donnera une phase homogène avec le mélange à séparer; ces procédés peuvent être employés lors de la séparation de substances organiques et d'eau ; on utilise alors des sels comme tiers corps; l'hydratation des ions formés amène un abaissement de la pression partielle de vapeur, donc une diminution du coefficient d'activité du composant eau; en général on assiste à une inversion de la volatilité relative; comme exemple connu on citera (4) l'inversion de la volatilité relative du binaire eau, acide acétique en présence de chlorure de calcium.

o

o

o

CHAPITRE 2.

=====

Propriétés physiques des 3 constituants et de leurs mélanges.

1. Choix des mélanges - Le projet d'installation d'une unité "petit pilote" de distillation extractive conçue uniquement en verre et téflon a limité, pour des raisons de sécurité, de température maximale à respecter et de toxicité, le choix parmi les nombreux mélanges possibles. Pour le binaire-clef on s'est arrêté sur la séparation du mélange acétone-tétrachlorure de carbone. Pour des raisons de prix de revient et de température d'ébullition sous une atmosphère on a employé un homologue supérieur du tétrachlorure de carbone comme solvant : le tétrachlorethylène ; Les paragraphes suivants traiteront tout d'abord l'étude des corps purs, puis celle des 3 mélanges binaires et enfin du mélange ternaire : acétone, tétrachlorure de carbone, tétrachloréthylène.

Volontairement nous donnerons beaucoup de détails sur l'étude des propriétés physiques des trois corps. De ces propriétés dépendra notre choix sur la méthode d'analyse du ternaire et elles constitueront la base de notre plan de travail et de tous nos bilans matière et chaleur.

2. Les corps purs -

21. Variation des masses volumiques des liquides en fonction de la température.

Si V_0 est le volume d'un corps pur liquide à 0°C , le volume à t° est :

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3).$$

Les coefficients de dilatation cubique α, β, γ trouvés dans la littérature sont reproduits dans le tableau 2.

TABLEAU 2.

	$\alpha \times 10^3$	$\beta \times 10^6$	$\gamma \times 10^8$	
acétone	1,324	3,8090	- 0,87983	Perry 1950
tétrachlorure de carbone.	1,18384	0,8988	1,35135	Perry 1950
tétrachlorethylène	1,0026	0,324	1,5934	Marcel Boll 1949.

En partant des masses volumiques données dans la littérature (1ère ligne du tableau 3) nous avons calculé les variations des masses volumiques entre 0°C et 120°C par la relation

$$\rho \text{ à } t^\circ = \rho \text{ à } 20^\circ \times \frac{V_{20^\circ}}{V_t}$$

Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau 3 et la figure 5.

TABLEAU 3.

ρ gr/cm ³	acétone	tétrachlorure de carbone	tétrachlor- éthylène	
20°C	0,792	1,595	1,623	Handbook Perry.
0° C	0,814	1,633	1,6555	
25° C	0,7865	1,5855	1,6145	
$\frac{V_{25} = \rho_0}{V_0 \rho_{25}}$	1,035	1,03015	1,0253	

22. Variation des chaleurs spécifiques en fonction de la température.

Elles sont tirées des "International Critical Tables" et sont données dans le tableau 4.

TABLEAU 4.
(chaleurs spécifiques en Cal/g/°C)

Température ° C.	Acétone	Tétrachlorure de carbone	Tétrachlor- éthylène
20	0,523	0,200	
30	0,531		
40	0,538	0,210	0,210
50	0,548		
60		0,220	0,220
80		0,230	0,226
100			0,232
120			0,238

23. Tensions de vapeur des corps purs.

Elles sont représentées sur la figure n° 6 ; en dessous de 1 atmosphère les tensions de vapeur sont celles du Chemical Engineers Handbook de Perry [10] ; au-dessus d'une atmosphère les valeurs sont tirées du Handbook Of Chemistry and Physics.

24. Variation de la chaleur de vaporisation en fonction de la température.

Les "International Critical Tables" donnent pour l'acétone et le tétrachlorure de carbone, ces variations en fonction de la température entre 50 et 120°C; les courbes de la figure n° 7 les reproduisent. Pour le tétrachloréthylène, on ne disposait que d'une seule valeur à sa température d'ébullition 120,7°C sous $P = 760$ mm Hg.

$$\Lambda = 8300 \text{ cal/mol.}$$

Pour estimer les chaleurs de vaporisation aux différentes températures, on peut opérer par comparaison avec un corps de référence [11]. Ecrivons en effet pour le corps étudié et pour le corps de référence l'équation de Clapeyron en fonction de la température et de la chaleur molaire de vaporisation.

$$\frac{dP}{P} = \Lambda \frac{dT}{RT^2} \quad \text{ou} \quad d(\ln P) = \frac{\Lambda}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{dP_R}{P_R} = \Lambda_R \frac{dT}{RT^2} \quad \text{ou} \quad d(\ln P_R) = \frac{\Lambda_R}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) .$$

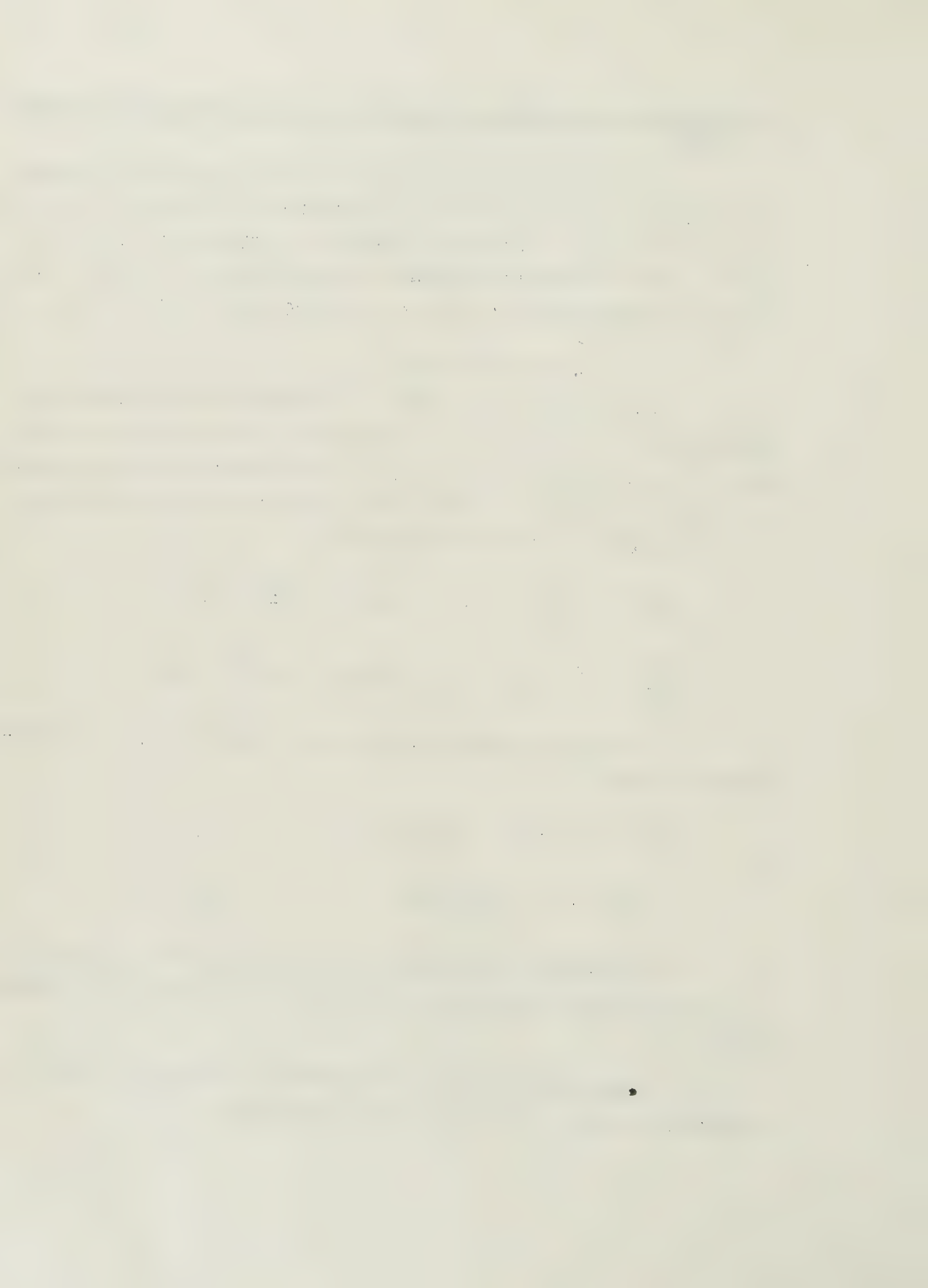
En divisant membre à membre ces 2 équations, puis en intégrant, il vient :

$$\log P^\circ = \frac{\Lambda}{\Lambda_R} \log P_R^\circ + C \quad (1)$$

$$\text{et } \Lambda = \Lambda_R \frac{\log P^\circ - C}{\log P_R^\circ} \quad (2)$$

Connaissant les couples de valeurs Λ et P° , Λ_R et P_R° à une température déterminée, on en déduit la constante C de l'équation (1).

Pour calculer Λ à une température quelconque il suffit de connaître P° , Λ_R et P_R° à cette même température.



La figure n° 7 présente la chaleur de vaporisation du tétrachloréthylène ainsi calculée, avec le tétrachlorure de carbone comme corps de référence.

3. Les 3 binaires -

31. Variation de la masse volumique en fonction de la composition.

311 - Technique des mesures.

La mesure de la masse volumique est une opération délicate si l'on se trouve en présence de mélanges liquides ayant de fortes tensions de vapeur à la température ordinaire; tel est le cas de l'acétone (180 mm Hg à 20°C) et du tétrachlorure de carbone (90 mm Hg à 20°C) mais ces tensions décroissent assez rapidement et vers 0°C elles ne sont que de 70 mm Hg pour l'un et 20 mm Hg pour l'autre ; à cette température il est possible d'effectuer une mesure correcte. La technique suivante a été essayée puis adoptée : on a employé une balance à densité précise au mg où, sous chaque plateau, est accroché un plongeur cylindrique de volume identique en acier inoxydable. On établit l'équilibre. Le liquide dont on veut mesurer la masse volumique est tout d'abord refroidi dans de la glace fondante pendant une heure; il est ensuite transvidé dans le vase central d'un système comprenant deux tubes coaxiaux; entre ces deux tubes, de la glace fondante maintient la température aux environs de 0°C ; on immerge le plongeur et on équilibre la poussée ; la pesée terminée, on relève la température du liquide qui est comprise entre 0 et 2°C à $\pm \frac{1}{2}$ °C ; une correction est alors apportée selon le paragraphe 3 de ce chapitre. Le volume V du plongeur a été déterminé en employant la technique précédente par immersion dans de l'eau aux environs de 0°C ; la masse volumique peut être considérée comme constante et égale à 1 entre 0 et 2°C , la variation étant de 1/10 de mg dans cet intervalle de température

$$V = 4,174 \text{ cm}^3$$

Connaissant V, les masses volumiques des corps purs ont été contrôlées sur trois essais différents :

acétone	:	0,814	g/cm ³
tétrachlorure de carbone:		1,633	"
tétrachloréthylène	:	1,6555	"

Pour chaque binaire des mélanges synthétiques à différents pourcentages ont été préparés par pesée et leurs masses volumiques mesurées.

312. Cas particulier des solutions idéales.

Considérons deux masses m_1 et m_2 de chaque constituant occupant à la même température les volumes :

$$v_1 = \frac{m_1}{\rho_1} \quad \text{et} \quad v_2 = \frac{m_2}{\rho_2} \quad (1)$$

En mélangeant ces deux liquides on obtient un volume total v et une masse volumique ρ avec la relation :

$$v = \frac{m_1 + m_2}{\rho} \quad (2)$$

Dans le cas particulier d'une solution idéale où il n'y aurait ni contraction, ni dilatation de volume, on aurait :

$$v = v_i = v_1 + v_2 \quad (3)$$

et en remplaçant ces grandeurs par leur valeur on obtient la masse volumique ρ_i de cette solution idéale par la relation :

$$\frac{1}{\rho_i} = \frac{v_1 + v_2}{m_1 + m_2} = x_{p_1} \frac{1}{\rho_1} + x_{p_2} \frac{1}{\rho_2} \quad (4)$$

x_{p_1} et x_{p_2} étant les titres pondéraux.

Il est avantageux d'introduire la notion de volume spécifique v^+ tel que

$$v_1^+ = \frac{1}{\rho_1} \quad ; \quad v_2^+ = \frac{1}{\rho_2} \quad \text{et} \quad v_i^+ = \frac{1}{\rho_i}$$

car la relation précédente s'écrit alors :

$$v_i^+ = x_{p_1} v_1^+ + x_{p_2} v_2^+ \quad (5)$$

On peut également introduire la notion de "titre volumique" z

$$z_1 = \frac{v_1}{v_i} = \frac{x_{p_1} v_1^+}{v_i^+} = \frac{x_{p_1} \rho}{\rho_1}$$

$$z_2 = \frac{v_2}{v_i} = \frac{x_{p_2} v_2^+}{v_i^+} = \frac{x_{p_2} \rho}{\rho_2}$$

d'où la relation :

$$\rho_i = \rho_1 z_1 + \rho_2 z_2$$

313. Résultats expérimentaux.

Pour chaque mélange où ρ a été mesurée expérimentalement, nous avons calculé ρ_i par la formule (4) et comparé à ρ .

Le tableau n° 5 présente, à titre d'exemple, une série de valeurs de ρ et de ρ_i ainsi que les trois écarts-types correspondants à chaque binaire.

Nous pouvons en conclure que chacun des mélanges binaires suit sur ce point les lois de l'idéalité.

TABLEAU 5.

Comparaison de ρ et de ρ_i à 0° C.

mélange acétone tétrachlorure de carbone.

masse en g.		V en cm ³ à 0°C		ρ_i g/cm ³	ρ g/cm ³	$\Delta\rho$ 10 ⁻³ g/cm ³
CH ₃ COCH ₃	C Cl ₄	CH ₃ CO CH ₃	C Cl ₄			
3,834	35,516	4,7100	21,7489	1,487	1,4875	- 0,5
7,915	31,653	9,7236	19,3833	1,3595	1,3585	+ 1,0
11,936	27,845	14,6634	17,0514	1,254	1,255	- 1,0
15,859	23,808	19,4828	14,5793	1,1645	1,164	+ 0,5
24,077	15,957	29,5786	9,7777	1,017	1,016	+ 1,0
32,023	7,955	39,3402	4,8714	0,904	0,903	+ 1,0
36,104	3,979	44,3537	2,4360	0,8565	0,857	- 0,5

Ecart-type $\pm 0,31$ 10⁻³ g/cm³ $\Delta v < \pm 0,3$ 10⁻³ cm³

mélange tétrachlorure de carbone-tétrachloréthylène

masse en g.		V en cm ³ à 0°C		ρ_i g/cm ³	ρ g/cm ³	$\Delta\rho$ 10 ⁻³ g/cm ³
C ₂ Cl ₄	C Cl ₄	C ₂ Cl ₄	C Cl ₄			
48,147	11,910	29,0827	7,2933	1,651	1,6515	- 0,5
36,016	23,973	21,7551	14,6803	1,646	1,647	- 1,0
24,022	36,086	14,5102	22,0980	1,642	1,6415	+ 0,5
12,055	48,325	7,2817	29,5828	1,6375	1,6368	+ 0,7

Ecart-type $\pm 0,43$ 10⁻³ g/cm³ $\Delta v < \pm 0,3$ 10⁻³ cm³

(à suivre)

TABLEAU 5. (suite)
mélange acétone tétrachloréthylène .

masse en g		V en cm ³ à 0° C		ρ_i	ρ	$\Delta \rho$
CH ₃ CO CH ₃	C ₂ Cl ₄	CH ₃ CO CH ₃	C ₂ Cl ₄	g/cm ³	g/cm ³	10 ⁻³ g/cm ³
4,029	36,151	4,9496	21,8366	1,500	1,499	+ 1,0
7,971	31,983	9,7924	19,3190	1,372	1,3725	- 0,5
12,047	28,017	14,7997	16,9234	1,263	1,262	+ 1,0
15,911	24,021	19,5466	14,5096	1,172	1,1715	+ 0,5
23,921	16,058	29,3869	9,6997	1,022	1,0225	- 0,5
28,021	12,106	34,4238	7,3125	0,9615	0,961	+ 0,5
31,813	8,096	39,0822	4,8903	0,9075	0,9075	0
36,060	4,038	44,2997	2,4391	0,858	0,858	0
Ecart type		± 0,21	10 ⁻³ g/cm ³	$\Delta v = < 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$		

32. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition.

Pour analyser les mélanges binaires, on a eu recours à une mesure physique simple et rapide : celle de l'indice de réfraction : n_D à 25°C . Les données de la littérature précises à la 5ème décimale n'ont pas été retenues : le réfractomètre dont nous disposons ne chiffrant que la 3ème décimale, la 4ème étant interpolée visuellement. On a donc été amené à préparer par pesée des mélanges synthétiques et à déterminer l'indice de réfraction pour différents titres pondéraux.

D'une part, connaissant les poids moléculaires des corps purs, on obtient rapidement l'indice de réfraction en fonction du titre molaire. D'autre part, les mélanges des binaires considérés se faisant sans contraction ni dilatation et la masse volumique des corps purs ayant été calculée pour une température de 25°C, il était alors possible d'obtenir l'indice de réfraction en fonction du titre volumique à 25°C.

La figure n° 8 représente pour le mélange acétone-tétrachloréthylène, les indices de réfraction obtenus expérimentalement pour différents titres pondéraux, molaires et volumiques. Il ressort de l'examen de cette figure que l'indice de réfraction pour ce mélange est une fonction linéaire du titre volumique. Cette même relation linéaire a été obtenue pour les deux autres mélanges binaires. Afin de vérifier algébriquement la précision de la relation linéaire, nous avons comparé dans le tableau n° 6 les valeurs expérimentales à celles calculées à partir de la relation linéaire :

$$n_i = z_1 n_1 + z_2 n_2 \quad (\text{colonnes 5 et 6})$$

Les écarts absolus sont donnés dans la colonne 7 et l'écart-type réduit en dessous de cette colonne ; ce qui prouve la bonne représentation de relation linéaire.

Justification théorique -

Montrons que la variation linéaire de l'indice de réfraction avec la fraction volumique se justifie théoriquement, dans le cas particulier où le mélange binaire s'effectue sans variation de volume.

Considérons la formule empirique de Gladstone et Dale définissant la réfraction spécifique :

$$R = \frac{1}{\rho} (n - 1) \quad (1)$$

et la formule théorique de Lorentz et Lorenz :

$$R' = \frac{1}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2)$$

Le rapport $\frac{R}{R'} = \frac{n + 1}{n^2 + 2}$ varie de 0,63 à 0,57

lorsque n varie de 1,3 à 1,6 ; les deux relations sont donc sensiblement équivalentes dans le domaine de définition des indices de réfraction.

Pour les deux définitions, la réfraction spécifique des solutions en fonction des titres pondéraux s'écrit :

$$R = x_{p_1} R_1 + x_{p_2} R_2$$

avec $x_{p_1} + x_{p_2} = 1$

et avec la définition (1)

$$R = \frac{n-1}{\rho} = x_{p_1} \frac{n_1 - 1}{\rho_1} + x_{p_2} \frac{n_2 - 1}{\rho_2} \quad (3)$$

mais nous avons vu plus haut que dans un mélange sans variation de volume, il est avantageux d'exprimer les titres pondéraux en fonction des titres volumiques par les relations :

$$z_1 = x_{p_1} \frac{\rho}{\rho_1} \quad \text{et} \quad z_2 = x_{p_2} \frac{\rho}{\rho_2} \quad (4)$$

En combinant les relations (3) et (4), il vient immédiatement :

$$n - 1 = z_1 (n_1 - 1) + z_2 (n_2 - 1) .$$

d'où

$$n = z_1 n_1 + z_2 n_2$$

33. Chaleurs de mélange.

Les mesures de ces chaleurs de mélange ont été faites au cours des travaux pratiques de Chimie Physique. Les figures n° 9 et n° 10 les représentent dans les conditions expérimentales de température et en fonction du titre pondéral sur 100 gr de mélange.

Pour le binaire tétrachlorure de carbone-tétrachloréthylène il a été constaté une chaleur de mélange nulle.

On remarquera :

1°) que les chaleurs de mélange pour les deux autres binaires sont négatives et passent par un maximum.

- pour le binaire acétone tétrachlorure de carbone

$$q_m = - 33,4 \text{ cal/100 gr} \quad \text{pour } x_{p_1} = 0,25$$

- pour le binaire acétone tétrachloréthylène

$$q_m = - 134 \text{ cal/100 gr} \quad \text{pour } x_{p_1} = 0,53 .$$

2°) que ces chaleurs de mélange sont faibles et peuvent être négligés comparativement aux chaleurs spécifiques et aux chaleurs de vaporisation des corps purs en présence.

TABLEAU 6.

Masse en g,		% volumique à 25° C		Indice de réfraction		Δn
C_2Cl_4	CH_3COCH_3	C_2Cl_4	CH_3COCH_3	expérimental.	calculé	
0,439	9,364	2,23	97,77	1,3596	1,35974	+ 1,4 10 ⁻⁴
0,988	8,969	5,09	94,91	1,3639	1,36396	+ 0,6 "
2,061	7,931	11,23	88,77	1,3731	1,37297	- 1,3 "
2,958	6,941	17,18	82,82	1,3816	1,38170	+ 1,0 "
3,961	5,956	24,47	75,53	1,3925	1,39239	- 1,1 "
5,035	4,945	33,06	66,94	1,4049	1,40499	+ 0,9 "
5,987	3,957	42,41	57,59	1,4190	1,41875	- 2,5 "
6,932	2,984	53,07	46,93	1,4345	1,43434	- 1,6 "
8,062	1,947	66,84	33,16	1,4547	1,45454	- 1,6 "
9,032	0,965	82,00	18,00	1,4769	1,47679	- 1,1 "
9,464	0,462	90,89	9,11	1,4898	1,48984	+ 0,4 "
Ecart type réduit						$= \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$

34. Les courbes d'équilibre.

341. Binaire acétone - tétrachlorure de carbone.

L'étude de l'équilibre liquide vapeur de ce binaire faite par Bachman et Simons en 1952 [12] est reproduite figure n° 11 en diagramme concentration température ; les fuseaux azéotropiques sont du type positif avec point minimum d'ébullition. Cette température minimale 55,99°C pour un titre molaire en acétone de 0,953 est peu marquée et très difficile à situer; le fuseau azéotropique est très aplati et la composition en constituant 1 dans la phase vapeur est à peine inférieure à sa composition dans la phase liquide.

Déjà Lecat [13] en 1949, signalait ce point azéotropique pour un titre molaire en acétone de 0,955 et une température d'ébullition de 56,08°C.

La figure n° 12 représente la courbe d'équilibre liquide vapeur en diagramme titre liquide - titre vapeur ainsi que la courbe d'ébullition en fonction de la composition; la courbe y_1 qui est également reproduite donne un aperçu de ce que serait la courbe d'équilibre si le mélange était idéal, c'est-à-dire dans le cas où la volatilité relative serait égale au rapport des tensions de vapeurs mesurées à la même température, dans notre cas :

$$\alpha_1 = \frac{P_1^0}{P_2^0} \text{ serait égal à } 1,92 .$$

342. Binaire tétrachlorure de carbone - tétrachlorethylène.

L'équilibre liquide-vapeur de ce binaire a été étudié en 1944 par Mac Donald et Mac Millan [14] ; la figure n° 14 représente la courbe d'équilibre en diagramme des titres molaires, ainsi que la courbe d'ébullition en fonction de la composition pour
P = 760 mm Hg.

343. Binaire acétone - tétrachloréthylène.

La littérature ne donnant aucun renseignement sur ce binaire, l'étude de son équilibre liquide vapeur a été réalisée à partir du bouilleur de 50 litres de la colonne n° 1 de la distillation extractive.

A ce bouilleur est adjoint :

- sur l'hémisphère supérieur du ballon, un dispositif de prélèvement vapeur cf. fig. n°15.
- au fond du ballon, un dispositif de prélèvement liquide.

Prélèvement vapeur - Le système comprend un condenseur qui est continuellement en service; un réfrigérant qui n'est mis en eau qu'au moment de la prise d'essai : les phases vapeur d'une part et liquide condensé d'autre part sont bien séparés et jamais en contact ; un manomètre différentiel à Hg soudé sur la partie supérieure du condenseur mesure la pression au bouilleur par rapport à l'atmosphère.

La température d'ébullition se contrôle par thermocouple ou thermomètre logé dans un doigt de gant en verre mince traversant le tube de prélèvement vapeur. A la première mise en service du condenseur un bouchon B en téflon permet d'expurger l'air emprisonné dans le système. En outre, l'ensemble depuis la tubulure de raccordement jusqu'au condenseur est parfaitement isolé par une épaisse couche de laine de verre.

Prélèvement liquide - Un tube semi capillaire pénètre au sein du liquide en ébullition par une tubulure prévue au fond du ballon ; un réfrigérant monté à la suite, refroidit l'échantillon prélevé pour le ramener vers la température ambiante.

Mode opératoire -

Le bouilleur chargé de 25 l. du mélange binaire à étudier est porté à ébullition; la colonne fonctionnant à reflux total est rendue adiabatique par des résistances chauffantes. L'équilibre atteint après 3 à 4 heures de mise en service, on procède au prélèvement des phases liquide et condensée ; l'analyse par indice de réfraction donne la composition. Cette méthode est intéressante à exploiter si on dispose de stocks importants de produits purs ; en effet, le volume prélevé pour analyse étant petit devant le volume total utilisé l'équilibre des phases est très peu perturbé.

On peut limiter la consommation de produits purs en débutant l'étude par un mélange binaire riche en constituant le plus volatil. A la fin du premier essai, avant de passer à l'étude du point suivant, on évacue en tête de colonne une quantité déterminée de distillat riche en constituant le plus volatil que l'on remplace par un même volume de constituant le moins volatil.

Le contrôle de la valeur de cette méthode a été réalisé à partir du binaire acétone-tétrachlorure de carbone et les résultats n'ont fait que confirmer les données de Bachman et Simons.

Sur la figure n° 16 sont reproduits les résultats obtenus en diagramme des titres molaires pour $P = 750$ mm Hg, ainsi que la courbe d'ébullition en fonction de la composition.

344. Correction de pression totale dans l'établissement d'un diagramme des titres molaires.

Dans le cas des solutions réelles, les pressions partielles des 2 constituants dans la phase vapeur se définissent ainsi :

$$\begin{aligned} P_1 &= P_1^0 \gamma_1 x_1 \\ P_2 &= P_2^0 \gamma_2 x_2 \end{aligned}$$

et le titre y_1 du constituant 1

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^0 \gamma_1 x_1}{P_1^0 \gamma_1 x_1 + P_2^0 \gamma_2 x_2} \quad (1)$$

Posons :

$$\begin{aligned} P_1^0 \gamma_1 &= f \text{ à } T \text{ et } x_1 \text{ constants} \\ P_1^0 \gamma_2 &= g \text{ à } T \text{ et } x_1 \text{ constants} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{x_1} = f' \quad \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{x_1} = g'$$

Considérons x_1 fixé et cherchons l'influence d'une variation dP de la pression totale sur y_1 ; dP entraîne une variation dT de la température d'ébullition.

$$P y_1 = P_1 = P_1^0 \gamma_1 x_1 = f x_1 .$$

en dérivant, on obtient :

$$y_1 dP + P dy_1 = f' dT x_1 \quad (3)$$

d'après (2)

$$P = f x_1 + g x_2$$

$$\text{et} \quad dP = (f' x_1 + g' x_2) dT \quad (4)$$

En multipliant haut et bas par dP et en éliminant dT l'équation (3) devient :

$$y_1 dP + P dy_1 = x_1 f' \frac{dT}{(f' x_1 + g' x_2)} \frac{dP}{dT}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{P dy_1}{dP} = \frac{x_1 f' - y_1 (f' x_1 + g' x_2)}{f' x_1 + g' x_2}$$

$$\boxed{dy_1 = \frac{dP}{P} \frac{f' x_1 y_2 - g' x_2 y_1}{f' x_1 + g' x_2}} \quad (5)$$

Evaluation de f et de g -

1ère hypothèse. On suppose la chaleur de vaporisation constante dans l'intervalle de pression considéré et la phase vapeur parfaite

L'équation de Clapeyron.

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{RT^2} \Delta$$

peut être intégrée et on obtient alors des formules du type

$$\ln P_1^o = C_1 - \frac{\Delta_1}{RT}$$

$$\ln P_2^o = C_2 - \frac{\Delta_2}{RT}$$

2ème hypothèse. On suppose la solution régulière c'est-à-dire

$$S \text{ réel} - S \text{ idéal} = 0.$$

Pour un système symétrique :

$$RT \ln \gamma_1 = \alpha x_2^2$$

$$RT \ln \gamma_2 = \alpha x_1^2$$

d'où :

$$\ln P_1^o \gamma_1 = \ln f = C_1 - \frac{\Delta_1}{RT} + \frac{\alpha x_2^2}{RT} = C_1 - \frac{B_1}{T}$$

$$\ln P_2^o \gamma_2 = \ln g = C_2 - \frac{\Delta_2}{RT} + \frac{\alpha x_1^2}{RT} = C_2 - \frac{B_2}{T}$$

$$\frac{1}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{x_1} = \frac{f'}{f} = \frac{B_1}{T^2} \quad \text{d'où} \quad f' = f \frac{B_1}{T^2}$$

de même

$$g' = g \frac{B_1}{T^2}$$

et :

$$dy = \frac{dP}{P} \frac{B_1 f x_1 y_2 - B_2 g x_2 y_1}{B_1 f x_1 + B_2 g x_2}$$

dans laquelle :

$$\ln f = \ln P_1^0 \gamma_1$$

$$\ln g = \ln P_2^0 \gamma_2$$

$$B_1 = (C_1 - \ln f) T$$

$$B_2 = (C_2 - \ln g) T$$

C_1 et C_2 se calculent aisément à partir des températures d'ébullition normales.

$$\ln 760 = C_1 - \frac{\Delta_1}{RT \text{ ébul.}}$$

$$\ln 760 = C_2 - \frac{\Delta_2}{RT \text{ ébul.}}$$

Pour le calcul de B_1 , B_2 , f , g , il suffit de connaître dans les conditions expérimentales :

$$x_1, y_1, P_{\text{ex}}, T_{\text{ex}}$$

desquelles valeurs on déduit :

$$P_1^0 \gamma_1 = P_{\text{ex}} \frac{y_1}{x_1}$$

$$P_2^0 \gamma_2 = P_{\text{ex}} \frac{y_2}{x_2}$$

puis f , g , B_1 , B_2 .

En les introduisant dans l'équation (5) on calcule Δy_1 pour un ΔP donné.

Application - Les corrections Δy_1 consignées dans le tableau n° 7 ont été calculées pour ramener le diagramme expérimental des titres molaires du binaire acétone tétrachloréthylène de la pression totale expérimentale, à la pression totale $P = 760$ mm Hg.

On remarquera que pour un ΔP moyen voisin de 10 mm Hg, ces corrections sont mineures et ne touchent que la 4ème décimale.

TABLEAU N° 7

Δy_1 pour $P = 760$ mm Hg.			
x_1	ΔP mm Hg	y_1	y_1
0,034	9	0,395	- 0,0008
0,081	9	0,615	- 0,0008
0,120	10	0,725	- 0,0006
0,226	10	0,833	- 0,0005
0,400	11	0,878	- 0,0004
0,526	11	0,908	- 0,0002
0,626	10	0,918	- 0,0001
0,740	8	0,931	- 0,0001

4. Le ternaire : Acétone, tétrachlorure de carbone, tétrachloréthylène41 - Méthode d'analyse -

Diverses méthodes d'analyse ont été expérimentées :

- méthodes chimiques - dosage de l'acétone et de la double liaison du tétrachloréthylène.
- Chromatographie gazeuse.
- Méthodes physiques - mesure de l'indice de réfraction et du point d'ébullition, mesure de l'indice de réfraction et de la masse volumique.

Seules avaient été retenues :

- la chromatographie gazeuse qui est simple, rationnelle et donne des résultats reproductibles; comme il était impossible de travailler à temps complet sur un chromatographe n'appartenant pas au laboratoire de Génie chimique, cette méthode a été abandonnée.
- la mesure de l'indice de réfraction et celle de la masse volumique qui, bien que plus longues, nous ont conduits dans notre cas bien particulier à des relations algébriques du premier ordre comme nous le verrons au paragraphe 42.

411 - Variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition.

On a vu au paragraphe 32 que l'indice de réfraction pour les divers mélanges binaires est une fonction linéaire de la composition volumique. Afin de contrôler si cette particularité s'étend au liquide ternaire, divers mélanges synthétiques ont été préparés par pesée et l'indice de réfraction mesuré ; dans le tableau n° 8 on compare (colonnes n° 7 et 8) les valeurs expérimentales et celles calculées à partir de la relation linéaire :

$$n_i = z_1 n_1 + z_2 n_2 + z_3 n_3 .$$

z_1 , z_2 , z_3 étant les titres volumiques du mélange.

412 - Mesure de la masse volumique.

La technique décrite au paragraphe 311 a été conservée ; mais on avait noté que la mesure se faisait à une température voisine de 0°C et qu'une correction était nécessaire pour ramener cette masse volumique à 0°C.

Le tétrachlorure de carbone et le tétrachloréthylène ayant des masses volumiques à 0°C de 1,633 et de 1,655 gr/cm³ et des variations de masse volumique $\Delta\rho$ par °C de 0,00188 et de 0,00160 très voisines, on admettra que, pour un Δt faible, le liquide considéré est constitué d'acétone d'une part et d'un liquide B d'autre part, ayant comme masse volumique et comme variation de masse volumique par °C :

ρ_B et $\Delta\rho_B$ la moyenne arithmétique des 2 constituants.

	ρ à 0°C	$\Delta\rho \times ^\circ\text{C}$
acétone	0,814	0,00100
B	1,644	0,00175

A une masse volumique mesurée aux environs de 0°C correspond sur la courbe de la figure n° 17 une composition volumique en acétone pour laquelle est déterminée la correction à apporter à ρ par °C. Ceci n'est valable bien entendu que pour un Δt faible (1 à 2°C).

42. Détermination de la composition du ternaire.

Supposons connaître pour le ternaire envisagé :

- son indice de réfraction n_i à 25° C.
- sa masse volumique ρ_i à 25°C.

Ces grandeurs sont toutes deux fonctions linéaires de la composition volumique z .

$$n_i = n_1 z_1 + n_2 z_2 + n_3 z_3 \quad (1)$$

$$\rho_i = \rho_1 z_1 + \rho_2 z_2 + \rho_3 z_3 \quad (2)$$

Les indices de réfraction n_1 , n_2 , n_3 et les masses volumiques ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 à 25°C des corps purs étant fixés on peut écrire :

$$n_i = 1356,5 z_1 + 1457,3 z_2 + 1503,2 z_3 \quad (3)$$

$$\rho_i = 0,786 z_1 + 1,586 z_2 + 1,615 z_3 \quad (4)$$

En combinant (3) et (4) on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} z_1 = (74,8837 + 71,148 n_i - 112,57 \rho_i) \cdot 1,20627 \times 10^{-2} \quad (5) \\ z_2 = (10092,32 - 8290 n_i + 1467 \rho_i) \cdot 0,29588 \times 10^{-2} \quad (6) \\ z_3 = 1 - (z_1 + z_2) \end{array} \right.$$

Il est alors facile de passer de la composition volumique à 25°C à la composition molaire en posant :

$$N_1 = z_1 \times \frac{\rho_1}{M_1}$$

$$N_2 = z_2 \times \frac{\rho_2}{M_2}$$

$$N_3 = z_3 \times \frac{\rho_3}{M_3}$$

On en déduit :

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2 + N_3}$$

$$x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2 + N_3}$$

Cette détermination algébrique se heurte en réalité à une difficulté. En effet, dans le cas d'un ternaire, à une masse volumique mesurée à 0°C il nous est impossible de calculer sa masse volumique correspondante, à 25°C. Pour résoudre le problème, on opérera par approximations successives.

Soit ρ_j'' la masse volumique mesurée à 0°C. En appliquant la correction $\Delta \rho$ par °C relative à la courbe de la figure n° 17, on obtiendra une masse volumique approchée ρ_{i1}' pour $t = 25^\circ\text{C}$ à $\pm 0,003\text{g}$.

A partir de cette valeur, on calculera comme précédemment :

- la composition volumique approximative à 25°C

$$z_1', z_2', z_3'.$$

- puis la masse de l'unité de volume à 25°C

$$m' = m_1' + m_2' + m_3'$$

avec :

$$m_1' = \rho_1' z_1' \quad m_2' = \rho_2' z_2' \quad m_3' = \rho_3' z_3'$$

- le volume occupé par cette masse m' à 0°C

$$v' = v_1' + v_2' + v_3'$$

avec :

$$v_1' = \frac{m_1'}{\rho_1^0} \quad v_2' = \frac{m_2'}{\rho_2^0} \quad v_3' = \frac{m_3'}{\rho_3^0}$$

et enfin la masse volumique calculée à 0°C .

$$\rho''_{ic} = \frac{m'}{v'}$$

$$\Delta \rho_i = \rho''_i - \rho''_{ic} \quad \text{représente l'erreur d'approximation.}$$

Les calculs seront repris avec une nouvelle masse volumique pour $t = 25^\circ\text{C}$.

$$\rho'_{i2} = \rho'_{i1} + \Delta \rho_i$$

(La masse volumique calculée à 0°C telle que $\rho''_{ic} = \rho''_i$ est très souvent obtenue à la 2ème approximation).

ρ'_{in} devient alors la masse volumique vraie recherchée pour $t = 25^\circ\text{C}$.

En introduisant cette valeur dans les relations (5) et (6) on définit les compositions volumiques puis les compositions molaires.

43. Equilibre liquide vapeur du ternaïre.

Cette étude a été réalisée selon la méthode décrite au paragraphe 343 pour le mélange binaire : acétone tétrachloréthylène donc à partir de la colonne extractive; elle s'est faite sur 58 points à concentration ternaïre différentes pour une pression moyenne de 754 mm Hg.

C'est une étude longue quant aux mises en équilibre, aux mesures et au dépouillement des résultats obtenus, mais indispensables à la compréhension des phénomènes relatifs à la distillation extractive.

44. Présentation des résultats.

441. Les diagrammes équititres.

En général ils sont présentés dans un plan limité par les côtés d'un triangle qui très souvent est équilatéral (diagramme triangulaire de Gibbs). Nous avons préféré la représentation en triangle rectangle isocèle qui, sur papier millimétré normal se prête à une lecture plus rapide et plus précise de la composition de la phase liquide.

Les sommets du triangle représentent chacun des 3 constituants purs :

- A - acétone pur
- B - tétrachloréthylène
- C - tétrachlorure de carbone.

Un mélange des 3 corps sera figuré par un point M tel que en menant les parallèles aux côtés :

- $A P_B$ - détermine la concentration en tétrachloréthylène
- $B P_C$ - détermine la concentration en tétrachlorure de carbone
- $C P_A$ - détermine la concentration en acétone .

Pour ne pas compliquer le diagramme sur ce triangle de base sont tracées séparément (figure n° 18 et figure n° 19) les lignes équititres y_1 et y_2 , obtenues à partir de nos résultats expérimentaux. Chaque ligne représente le lieu des points de la phase liquide qui émet une vapeur ayant la même composition molaire.

Ainsi, en considérant le point M caractérisé par une phase liquide de composition :

$$\begin{aligned} x_1 &= 0,30 \\ x_2 &= 0,30 \\ x_3 &= 0,40 \end{aligned}$$

on trouve par interpolation sur les réseaux des courbes y_1 et y_2 ,
que la vapeur en équilibre a comme composition :

$$y_1 = 0,67$$

$$y_2 = 0,25$$

$$y_3 = 0,08$$

y_3 se déduit immédiatement des 2 autres puisque

$$y_3 = 1 - (y_1 + y_2) \text{ .}$$

442. Les isothermes d'ébullition.

Les 2 diagrammes équititres précédents sont complétés par celui des lignes isothermes d'ébullition reproduites sur la figure n° 20 ; elles ont été tracées à partir de nos points expérimentaux pour une pression moyenne de 754 mm Hg ; les limites 65 et 105°C sont celles de nos conditions opératoires.

45. Exploitation des résultats -

451. Influence du solvant sur la courbe d'équilibre du binaire clef -

Cette influence du solvant (tétrachloréthylène) sur le binaire acétone tétrachlorure de carbone est représentée sur la figure n° 21, avec la teneur en solvant x_3 comme paramètre , où l'on porte les titres molaires fictifs :

$$\left(\begin{array}{l} U_1 = \frac{y_1}{y_1 + y_2} \\ \text{et } x_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \end{array} \right.$$

Ces courbes ont été tracées à partir des diagrammes équititres en menant des parallèles à la base du triangle aux valeurs $x_3 = 0,3$, $0,5$ et $0,8$.

Les points de rencontre de ces parallèles avec les lignes équititres de y_1 et y_2 définissent les coordonnées des grandeurs x_1 , x_2 , y_1 et y_2 .

On remarquera que l'accroissement de la teneur du solvant x_3 dans le ternaire accentue la courbure de la courbe que l'on interprète comme un accroissement de la volatilité relative α_{12} . Autrement dit en 1ère approximation on peut estimer que la séparation du binaire acétone-tétrachlorure de carbone doit être facilitée par addition en tête de distillation de tétrachloréthylène ; le ternaire ainsi formé devrait avoir une concentration en solvant comprise entre $0,5$ et $0,8$.

o

o o

CHAPITRE 3.

=====

Etude et réalisation d'un poste de distillation extractive en continu.

1. Exposé du problème - On s'est proposé de construire un poste de distillation extractive afin de traiter les 2 problèmes suivants :
d'une part le problème technologique de réaliser une installation exclusivement en verre Pyrex et en "Téflon" ; Elle comportera les accessoires nécessaires à une étude complète de tous les paramètres en fonctionnement d'une distillation en continu à l'échelle semi industrielle; d'autre part le problème scientifique de la vérification expérimentale des relations théoriques décrivant le fonctionnement d'une colonne de distillation extractive. Cet aspect scientifique étudié en partie au chapitre 2 continuera à être traité au chapitre 4. Le chapitre 3 expose le problème technologique, résolu avec l'aide matérielle et la collaboration technique des Etablissements Sovirel.

Les nombreux éléments de verrerie industrielle décrits dans les catalogues de cette Société et des Sociétés étrangères concurrentes (Quickfitt, Corning , Iéna) présentent une grande diversité tant par les formes que par les dimensions proposées. Il est certainement possible de construire, par assemblage de ces éléments, des installations de production chimique des plus variées. Par contre, les postes d'essais de nouveaux procédés, à l'échelle "petit pilote" sont souvent difficiles à réaliser à l'aide de ces seuls éléments pour les 3 raisons suivantes :

- 1°) le diamètre minimum (25 mm) de tuyauterie proposée jusqu'à l'année dernière était encore trop grand dans de nombreux cas. Un diamètre intérieur de l'ordre de 10 mm était souhaitable, quelques constructeurs ayant travaillé dans ce sens fournissent maintenant des éléments de 15 mm de diamètre ; aux tuyauteries de ce modèle devraient s'adapter facilement de nombreux accessoires et notamment des robinets à pointeau pour réglage des débits.

- 2°) Un montage pilote doit comporter de par sa fonction même, un très grand nombre d'organes de mesure des paramètres de fonctionnement (pressions, débits, températures, prises d'échantillons, etc...) . Ces organes doivent permettre des mesures de précision, et, de plus, être assez aisément déplaçables, réalisés entièrement en verre et "Téflon" comme tout le reste de l'appareillage. Ce difficile problème semble encore loin d'être entièrement résolu par les constructeurs.
- 3°) Dans une installation de recherches, il est nécessaire que le plus grand nombre de modifications du montage puissent être effectuées rapidement et sur place, avec l'aide des ateliers locaux de mécanique et de verrerie, sans qu'il soit nécessaire de passer commande d'une pièce spéciale au fabricant.

Pour remédier à ce triple inconvénient, nous avons généralisé l'emploi de pièces fabriquées dans nos ateliers, assurant le raccord de la verrerie industrielle à la verrerie de laboratoire. Ces raccords sont élaborés à partir d'embouts "standard" français de 25 ou 50 mm. Ces pièces sont amputées de leur extrémité fermée en verre très épais; l'embout est alors soudé à une longueur droite de tube d'une épaisseur de 3 mm. Sur cette tubulure peuvent ainsi être greffés tous les accessoires disponibles dans les catalogues de verrerie de laboratoire (rodages normalisés, coniques ou sphériques, robinets de tous modèles, tubes calibrés, rotamètres, etc...). La soudure verrerie industrielle, verrerie laboratoire ne présente pas de difficulté particulière et ne nécessite pas le passage ultérieur dans un four à recuire. Plusieurs exemples de pièces réalisées par ce procédé, sont décrites dans les pages suivantes.

2. Principe de l'installation -

Notre poste d'étude de la distillation extractive en continu (cf. figure n° 22) se compose essentiellement de 2 colonnes à garnissage. La colonne n° 1 de distillation extractive proprement dite alimentée par un mélange binaire AB d'une part et par un tiers corps C d'autre part, sépare en tête le plus léger A et en soutirage le plus lourd B en mélange avec le tiers corps C ; dans la colonne n° 2 de distillation normale alimentée par le soutirage de la colonne n° 1 on obtiendra en distillat le corps B et au bouilleur le tiers corps C.

Pour assurer le fonctionnement en continu, on ferme le circuit des liquides séparés en remélangeant les constituants A et B dans le bac de roulement n° 1, le bac de roulement n° 2 recevant le soutirage de la 2ème colonne (tiers corps).

A chaque bac de roulement correspond un bac en charge ; un trop-plein avec retour au bac de roulement homogénéise les liquides et tient une pression constante sur les alimentations de la première colonne. Une pompe centrifuge aspire dans chaque bac de roulement et refoule le liquide dans le bac d'alimentation correspondant. Ces pompes sont actuellement en acier inoxydable en attendant la mise au point de pompes en verre.

3. Les colonnes - Description -

31. La colonne de distillation extractive.

A sa base un bouilleur sphérique d'une capacité de 50 litres comporte 5 tubulures, l'une de 100 mm de diamètre ou col du ballon supporte la colonne, une autre diamétralement opposée reçoit le départ du soutirage par trop plein ; aux trois autres, disposées sur l'hémisphère supérieur du ballon sont raccordés 2 thermo-plongeurs et un prélèvement de vapeur.

La colonne elle-même d'une hauteur totale de 4,60 m est constituée d'éléments cylindriques de 100 mm de diamètre nominal. Sur ces

divers éléments sont branchées les alimentations en mélange binaire et en tiers corps, ainsi que la sortie du distillat. L'alimentation en mélange binaire se fait par un distributeur en forme de croix, chaque branche étant percée d'un trou de 1,5 mm de diamètre dont l'orifice est dirigé vers le bas ; le distributeur en tiers corps est identique mais comporte 6 trous au total.

On distingue de bas en haut trois tronçons, où le garnissage de chaque tronçon est supporté par une grille. La hauteur de garnissage est de 110 cm dans le tronçon d'épuisement, 100 cm dans le tronçon d'absorption, 60 cm dans le tronçon de récupération.

Au-dessus de ces trois tronçons est placé l'ensemble de la tête de reflux (fig.n° 23) comprenant deux éléments :

- le corps de réception, où un bras supportant un entonnoir distribue par un mouvement de translation le liquide provenant du condenseur soit en reflux vers la colonne, soit en recette vers le distillat.

- un élément à cloche, "tête à diffuseur" : la vapeur passe par l'orifice central, le condensat séparé de la vapeur s'écoule par débordement vers l'entonnoir du corps de réception inférieur.

- Enfin le condenseur , du type "standard" Sovirel à 3 serpentins d'une surface d'échange de 0,650 m² est alimenté en eau du réseau de la ville.

32. La colonne de distillation normale.

Le bouilleur, la tête de reflux et le condenseur sont identiques à ceux de la colonne de distillation extractive mais la colonne elle-même ne comporte que 2 tronçons :

- un tronçon d'épuisement garni de 85 cm d'anneaux serpentins,
- un tronçon d'enrichissement garni de 75 cm des mêmes anneaux,

entre les deux tronçons un distributeur ; ce distributeur, alimenté par une pompe volumétrique donnant un débit pulsé, doit comporter, contrai-

rement aux alimentations sous charge constante, des trous plus nombreux et plus grands. A cet effet, nous avons utilisé un distributeur "standard" français dont de nombreux trous ont été bouchés aux extrémités, bien que ce système donne une répartition spécifique moins uniforme.

4. Mise au point de la distillation extractive.

Les conditions d'écoulement à contre courant, du liquide et de la vapeur dans une colonne de distillation extractive sont assez différentes de celles requises pour une colonne de distillation ordinaire. En effet, le débit molaire de liquide descendant peut être très supérieur au débit molaire ascendant de la vapeur, du fait d'un gros excédent du tiers corps peu volatil. Au contraire dans une colonne normale, le débit liquide est au plus égal au débit de vapeur (à reflux total) et il lui est souvent inférieur, si toutefois la colonne est adiabatique.

On conçoit en outre que la température du tiers corps qui est introduit en haut de colonne puisse avoir un rôle important du fait du grand débit de tiers corps souvent utilisé : si, par exemple le tiers corps est introduit froid, il provoquera la condensation d'une fraction importante de la vapeur binaire, donc un "reflux interne" supplémentaire ; ceci se traduira par un accroissement de puissance thermique demandé au bouilleur.

Trois problèmes se sont ainsi posés :

- Choisir un garnissage permettant de grands débits de liquide.
- Etudier une grille support de garnissage qui réponde à 2 critères :
 - avoir une porosité compatible avec celle du garnissage choisi.
 - jouer un rôle de distribution du liquide en plus de son rôle de support de garnissage.

- Assurer au bouilleur une puissance de chauffe à la fois grande et facilement réglable.

41. Choix du garnissage -

Il est admis que le diamètre d'une colonne de distillation ou d'absorption doit être compris entre 8 et 20 fois le diamètre d'un corps de garnissage. Une dimension nominale de 10 mm ayant été retenue le choix devait être fait entre les anneaux "Raschig" et les anneaux serpentins (cf. photo n° 24) constitués par des enroulements de fil de verre de 1 mm de diamètre. Nous avons donc entrepris l'étude systématique des anneaux serpentins et nous comparerons les propriétés de ce garnissage avec celles des anneaux "Raschig" diamètre 10 mm. Ces derniers résultats nous ont été communiqués par Monsieur LESPINASSE poursuivant des travaux de recherche dans ce laboratoire même.

42. Etude du garnissage -

421. Pertes de charge et engorgement -

Les mesures ont été effectuées avec des écoulements d'air et d'eau à la température ambiante, sur un poste du laboratoire de Génie chimique spécialement destiné à ces études. Nous en donnerons une description sommaire en annexe I. (cf. figure n° 25).

Sur la figure n° 26 on présente en coordonnées logarithmiques les pertes de charge en fonction des débits d'air pour différents débits d'eau. Il en résulte que si les points d'engorgement sont très bien repérés et s'alignent à peu près sur une droite, les points de charge, par contre, ne se décèlent pas. Leimer et Grose, au cours d'une étude de perte de charge sur des garnissages ont déjà signalé ce fait (15). Sur la même figure on compare quelques points expérimentaux obtenus par Monsieur Lespinasse pour des anneaux "Raschig" 10 X 10 X 2. On peut constater que pour des débits d'eau très voisins et à même débit d'air, la perte de charge à travers un lit d'anneaux serpentins par suite de leur grande porosité, est environ 10 à 20 fois

plus faible qu'à travers un garnissage d'anneaux "Raschig" .

422. Capacité de colonne.

La figure n° 27 présente les valeurs maximales des débits molaires d'eau et d'air à l'engorgement dans les mêmes conditions expérimentales pour des anneaux "Raschig" et pour des anneaux serpentins. Nous retiendrons particulièrement l'intersection des 2 courbes :

- avec la première bissectrice correspondant à l'égalité des débits molaires de liquide et de vapeur. Ces conditions sont comparables à celles d'une colonne de distillation adiabatique fonctionnant à reflux total.

- avec la droite de pente $\frac{G}{L} = \frac{1}{3}$ représentant une colonne de distillation extractive ayant une alimentation importante en tiers corps, Nous constatons que les débits sont 2 fois plus grands pour les anneaux serpentins que pour les anneaux "Raschig".

423. Porosité.

Elle a été étudiée sur la colonne qui nous a servi à mesurer les pertes de charge. On amené de l'eau à affleurement de la grille support de garnissage, on a ensuite déterminé le volume de la colonne à partir de ce plan en introduisant un poids connu d'eau jusqu'à une certaine hauteur que l'on repère. Vers le haut on gradue en litres sur un papier millimétré collé à la paroi, une zone qui sera aux environs du sommet de garnissage. On déverse alors, par poignée et au hasard, un certain volume d'anneaux. Le niveau de l'eau monte, on en soutire une certaine quantité pour ramener le niveau au point de repère. Son volume représente celui des anneaux. On fait ensuite coïncider le plan supérieur de l'eau avec celui des anneaux et on lit le volume garni sur le papier millimétré. On détermine ainsi la porosité du garnissage sec. Pour mesurer la porosité du garnissage mouillé, on soutire à nouveau l'eau de la colonne pour amener son niveau à affleurement de la grille que l'on ajuste après 10 min. d'égouttage.

Dans le tableau n° 9 nous comparons la porosité des anneaux serpentins à celle des anneaux "Raschig". On notera que les anneaux serpentins sont 30 % plus poreux que les anneaux "Raschig".

424. Surface spécifique.

Nous avons vu que les anneaux serpentins (cf. photo n° 24) étaient constitués d'une série de spires non jointives de diamètre extérieur (d_e) égal à 10 mm et de diamètre intérieur (d_i) égal à 8 mm correspondant à une épaisseur (e) de spire de 1 mm. La surface spécifique de grain sec ($S'g$) se calcule aisément en la définissant comme étant le rapport de la surface totale d'une spire à son volume et on montre que :

$$S'g = \frac{S}{V} = \frac{4}{e}$$

en unité MKS dans notre cas

$$S'g = 4000 \text{ m}^2/\text{m}^3 \text{ .}$$

On détermine aussi une surface spécifique de lit a' telle que :

$$a' = S'g (1 - \xi)$$

mais il est important de remarquer que les spires d'un anneau serpenté étant distantes de 0,3 à 0,4 mm, dès que le garnissage est mouillé, il se forme une rétention de liquide "statique" entre ces spires. Cette rétention est d'autant plus grande que la tension superficielle est plus forte.

Quand le garnissage est irrigué, un film continu s'établit et la surface spécifique de contact gaz liquide peut donc être nettement plus faible que la surface totale de l'anneau serpenté. C'est pourquoi nous avons évalué une surface spécifique irriguée (Sg), qui servira dans nos calculs théoriques, en assimilant l'anneau serpenté

à une couronne cylindrique. Si h est la hauteur de cette couronne et (e) son épaisseur :

$$S_g = \frac{2 (h + e)}{he}$$

Dans notre cas particulier $e = 1$ mm , mais h n'est pas constant et varie de 10 à 15 mm. Nous aurons donc une surface de grain variant de 2200 à 2120 m^2/m^3 , et la surface de lit irrigué a , de 286 à 275 m^2/m^3 .

Dans le tableau n° 9 on résume les propriétés des anneaux serpentins et on les compare à celles des anneaux "Raschig".

425. Justification de nos résultats expérimentaux.

4251. Pertes de charge à travers les garnissages arrosés.

Les études de perte de charge faites jusqu'à présent sur des garnissages arrosés sont en général peu nombreuses et concernent surtout des anneaux "Raschig" ayant des porosités inférieures à 0,70 ; aussi avons nous été dans l'impossibilité de confronter nos résultats avec des études antérieures .

TABLEAU N° 9

Comparaison des anneaux "Raschig" et des anneaux serpentins .

	<u>"Raschig"</u>	<u>Serpentins</u>
Dimensions (mm) .	10 X 10 X 2	10 X 10 X 1 à 15
Nombre d'anneaux au dm ³	750	650 à 700
Porosité (à sec)	0,67	0,88
Porosité après irrigation	0,66	0,87
Surface spécifique m ² /m ³		
de grain sec	1360	4000
de grain irrigué	1360	2200 à 2120
de lit sec	440	480
de lit irrigué	440	286 à 275 .

4252. Débits gaz et liquide à l'engorgement.

Une corrélation générale exprimant les conditions à l'engorgement d'un garnissage, connaissant : la porosité, la surface spécifique du garnissage, la viscosité et la masse spécifique des 2 fluides, fut proposé dès 1938 par Sherwood, Shipley et Holloway (16) . Elle se présente sous la forme d'une relation graphique en coordonnées logarithmiques entre 2 groupes :

$$\left(\frac{U_o^2}{g \varepsilon^3} \frac{a}{\rho_L} \right) \mu^{0,2} \quad \text{et} \quad \frac{L}{G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{2}} .$$

Si on exclut la viscosité du liquide exprimé en centipoises, les 2 expressions sont adimensionnelles. Le tracé de cette courbe, à la suite de travaux expérimentaux, fut reprise par Lobo et ses collaborateurs en 1945 (17) puis par Zenz en 1947 (18) . La courbe de Lobo fut adoptée par Sherwood en 1952. Sur la figure n° 28 nous présentons les deux courbes proposées l'une par Lobo, l'autre par Zenz. Enfin, traitant le cas général d'application à la distillation, Leva en 1953 introduit dans le 1er groupe le rapport élevé au carré de la masse spécifique de l'eau à celle du liquide arrosant le garnissage (19)

$$\left(\frac{U_o^2}{g \varepsilon^3} \frac{a}{\rho_L} \right) \mu^{0,2} \left(\frac{\rho_E}{\rho_L} \right)^2 = f \left[\frac{L}{G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

C'est cette dernière expression, représentée par la courbe de Lobo, qui nous a servi à conduire nos calculs ultérieurs. Sur la figure n° 28 nous comparons les courbes de Lobo et de Zenz et la courbe calculée à partir de nos points expérimentaux obtenus à l'engorgement et dans nos conditions moyennes opératoires (24°C et 750 mm Hg). Nous avons admis que l'anneau serpentin irrigué avait comme surface spécifique irriguée celle d'une couronne cylindrique et nous avons calculé la quantité $\frac{a}{\varepsilon^3}$ moyenne égale à 426 m²/m₃ .

Compte-tenu de l'hypothèse faite, on peut admettre que la valeur de nos mesures est en bon accord avec les résultats antérieurs, ceux-ci encadrant la courbe moyenne de Lobo sur une large bande.

426. Efficacité du garnissage.

Cette étude a été partiellement réalisée au cours de la semaine de perfectionnement organisée du 10 au 15.10.1960 par l'E.N.S. I.C. de Nancy. Nous avons mesuré l'efficacité du garnissage d'anneaux serpentins dans une colonne de distillation normale avec retour du distillat au bouilleur, pour un mélange binaire acétone-tétrachlorure de carbone. Pour chaque mesure on a prélevé 3 échantillons (liquide et vapeur du bouilleur, distillat).

La composition du mélange prélevé était déterminé par la mesure de son indice de réfraction. Sur la figure n° 29 on donne la hauteur équivalente à un plateau théorique en fonction de la vitesse de la vapeur pour 2 valeurs du taux de reflux. Le nombre de plateaux théoriques a été obtenu graphiquement par la méthode de Mac Cabe et Thiele ; le bouilleur a été déduit comme égal à un plateau. La vitesse de la vapeur a été calculée, dans chaque cas, en tenant compte du taux de reflux et du débit mesuré du distillat. Les corrections ont été faites pour se ramener aux conditions normales 0°C et 760 mm Hg.

On peut constater : que pour des taux de reflux variant de 3 à 9 , l'influence du taux de reflux sur la hauteur équivalente à un plateau théorique est faible; que la hauteur équivalente à un plateau théorique décroît rapidement pour des vitesses de vapeur inférieures à 0,40 m/s . Ceci est particulièrement dû, comme l'a démontré Kircschbaum, au fait que le reflux en tête de colonne est amené au centre du garnissage, au lieu d'être réparti uniformément (20).

Dans notre cas particulier pour une colonne de 100 mm de diamètre, il est pratiquement impossible d'opérer autrement. Indus-

triellement on a pu constater que pour une colonne de 2 m,750 de diamètre alimentée au centre, la densité de répartition est à peu près homogène sur toute la section après moins de 2 diamètres de fût.

Pour des vitesses de vapeur supérieures à 0,40 m/s, on peut estimer que la hauteur équivalente à un plateau théorique variera entre 20 et 25 cm.

En conclusion de ce paragraphe, il reste indéniable que, dans le cas de la distillation extractive où circulent à contre courant des débits importants de liquide et de vapeur, les anneaux serpentins offrent de nets avantages sur les plans pertes de charge et capacité de colonne par rapport aux anneaux "Raschig". D'autre part, l'efficacité étant satisfaisante pour des vitesses de vapeur supérieures à 0,40 m/s, notre choix d'anneaux serpentins comme éléments de garnissage se trouve justifié.

43. Etude de la grille-support de garnissage.

431. Importance de la redistribution du liquide dans les colonnes à garnissage.

Dans les colonnes à garnissage, la redistribution du liquide descendant devient nécessaire dès que la hauteur d'empilage est supérieure à 10 ou 12 diamètres de fût de colonne. En particulier dans notre colonne de distillation en verre Pyrex $\varnothing$ 100 mm on a pu constater visuellement qu'une partie importante du liquide (au moins 80 %) se trouvait rejetée à la paroi sous forme de filets ruisselants après avoir traversé 1,20 m de garnissage. Cette remarque nous a conduits à étudier tout particulièrement cette redistribution. Nous avons comparé les efficacités de garnissage obtenues en travaillant dans des conditions opératoires identiques (reflux et puissance de chauffe) avec et sans redistributeur intermédiaire. Ainsi dans notre colonne distillant un mélange acétone-tétrachlorure de carbone et fonctionnant à reflux total, la hauteur de garnissage équivalente à un plateau théorique

passait de 29 cm dans le cas où il n'y avait pas de redistributeur à 24 cm dans le cas où il y avait redistribution du liquide. La hauteur garnie de la colonne étant de 2,40 m, le distributeur avait été placé à mi-hauteur environ. On perdait donc approximativement 20 % d'efficacité.

432. Etude de la grille-support de garnissage -

Il est difficile de concevoir et de réaliser une grille support de garnissage entièrement en verre qui possède à la fois des qualités mécaniques suffisantes et une porosité moyenne voisine de celle du garnissage, à savoir : 0,88 . Le problème se complique si on veut la concevoir de telle sorte que, en plus de son rôle de support de garnissage, on désire lui faire jouer celui de redistributeur de liquide. Les premières grilles "standard" d'une porosité voisine de 20 % qui avaient été initialement essayées provoquaient des engorgements locaux de la colonne pour des débits inférieurs aux débits calculés par la corrélation de Sherwood (dans les conditions de température et de composition au bouilleur et au distillat obtenues expérimentalement).

Un nouveau modèle réalisé en collaboration avec le Service de développement de la Société Sovirel présentant une section de passage pour la vapeur de l'ordre de 60 % de celle du fût donnait satisfaction quant à sa porosité mais ne jouait pas le rôle de redistributeur qu'on attendait de lui. Reposant en effet simplement sur un étranglement du fût de la colonne, il ne pouvait par manque d'étanchéité collecter les filets ruisselants à la paroi et les renvoyer au centre par 2 goulottes appropriées.

La figure n° 30 représente la grille de support qui fut élaborée dans nos ateliers et qui satisfait aux 2 critères énoncés. Le principe d'empilement de tubes concentriques en verre, des grilles "standard" a été conservé. Le support de la grille a été réalisé en

"Téflon" et sert de joint d'étanchéité entre 2 éléments de fût de colonne. Une gorge tournée dans ce support reçoit le premier tube cylindrique en verre sur lequel 2 goulottes d'écoulement sont soudées horizontalement. Les tubes suivants prennent assise sur les 2 goulottes et leur écartement est maintenu par des becs de centrage.

44. Chauffage du bouilleur -

En appliquant l'expression de Leva relative à la courbe de Lobo, (paragraphe 4252 chapitre 3) à une colonne donnée de distillation, il est facile de calculer avec une bonne approximation la valeur U_0 à l'engorgement. Moyennant la connaissance de la chaleur de vaporisation du binaire on en déduit la quantité de chaleur à apporter au bouilleur. Ainsi, pour un mélange acétone tétrachlorure de carbone, le débit à l'engorgement dans une colonne de 100 mm de diamètre garnie d'anneaux serpentins et fonctionnant à reflux total est de l'ordre de 0,30 mol/s. La puissance à apporter au bouilleur pour assurer ce débit de vapeur, sachant que sa chaleur molaire de vaporisation du binaire à la température d'ébullition est de 7136 cal., serait de l'ordre de 9 kw. Expérimentalement l'engorgement a été obtenu pour 8 kw soit à 90 % du chiffre calculé théoriquement. Comparativement, pour la même colonne fonctionnant à l'eau et à reflux total, le débit molaire à l'engorgement est voisin de 0,75 mol/s et l'énergie à apporter au bouilleur passerait à 30 kw. Il est important de noter que les valeurs calculées dépendent fortement de la nature des constituants ; le débit à l'engorgement est fonction du rapport ρ_G / ρ_L , de la masse spécifique de la vapeur à la masse spécifique du liquide mais dépend peu de la viscosité du liquide.

Le bouilleur de nos colonnes de distillation est constitué par un ballon de 50 l. dont l'hémisphère inférieur est placé dans une enveloppe chauffante ; l'hémisphère supérieur est calorifugé par une

épaisse couche de laine de verre. L'enveloppe comporte 3 enroulements électriques montés en parallèle, fournissant chacun 1500 w. Les cordons chauffants sont isolés vers l'extérieur par un calorifuge et l'ensemble repose dans une boîte cylindrique en aluminium.

Le bilan thermique montre que, dans la meilleure condition, 65 % seulement de la puissance électrique dissipée est communiquée au liquide, l'enveloppe d'aluminium atteignant par endroits une température de 200° C. La puissance maximale disponible serait, dans ces conditions, de 2,9 kilowatts seulement.

Nous avons donc été amenés à augmenter la puissance de chauffe par thermoplongeurs immergés : 2 thermoplongeurs l'un de 3,5 kilowatts, l'autre de 1,5 kilowatts fabriqués sur notre demande par "Quartz et Silice" ont été introduits dans le ballon par 2 tubulures disponibles sur l'hémisphère supérieur ; le plus petit thermoplongeur (30 mm de diamètre) est raccordé sur la tubulure par un assemblage standard pour tubes concentriques dont le joint conique est enrobé d'une collerette "Téflon". Par contre, il n'existe pas de tel assemblage pour le second thermoplongeur de 75 mm de diamètre. Nous avons alors fait réaliser dans nos ateliers une boîte à bourrage à presse étoupe en acier inoxydable, où se loge le thermoplongeur ; l'ensemble se fixe sur la tubulure de 100 mm de diamètre.

Le problème est donc provisoirement résolu (danger de points de surchauffe) ; il serait nécessaire de changer le dispositif et d'adopter un système à bouilleur latéral chauffé par vapeur d'eau ou par fluide caloporteur avec circulation par thermosiphon.

5. Problèmes techniques généraux à la distillation continue.

51. Adiabaticité des colonnes -

Il était indispensable dans un montage de recherche, d'obtenir une bonne adiabaticité de la colonne tout en gardant un contrôle visuel, de l'engorgement du garnissage et du mécanisme de "tête de

reflux". L'isolement thermique de chaque colonne est assuré entre bouilleur et condenseur par un caisson fermé à section rectangulaire : - 2 faces en isorel mou où passent les diverses canalisations latérales aboutissantes, 2 faces vitrées avec encadrement en bois ; chaque glace comporte 2 feuilles de verre planes emprisonnant une couche d'air. Pour limiter les mouvements de convection dûs à la différence de température entre bouilleur et tête de colonne, des feuilles d'amiante posées horizontalement et recouvertes d'une couche de laine de verre compartimentent le caisson. Enfin, des résistances électriques avec une puissance maximale dissipée de 1 kilowatt sont disposées verticalement dans le caisson.

52. Tête de reflux.

Un bras creux en verre, calibré à l'intérieur, supportant à une extrémité un entonnoir coulisse sur une pièce métallique fixe (cf. fig. n° 23). Un cylindre à air comprimé pour frein de camion de 50 mm de diamètre et 60 mm de course transmet par l'intermédiaire d'un bras de levier un mouvement alternatif à l'arbre creux solidaire de l'entonnoir recevant les condensats. Ces condensats peuvent donc être distribués ou en reflux au centre de la colonne ou en recette par une tuyauterie destinée à cet effet. L'admission d'air au cylindre, ou son échappement vers l'atmosphère se fait par l'intermédiaire de 2 électrovannes commandées par une came constituée de 2 disques encochés sur 180° ; ces disques plaqués l'un contre l'autre permettent de réaliser une encoche de dimension angulaire variable qui détermine le rapport $\frac{L}{D}$ du débit du reflux sur débit du distillat. La came est entraînée dans un mouvement circulaire par un micro moteur réducteur "Sapmi" ; le contact aux électrovannes est transmis par un minirupteur bipolaire inverseur "Sermec" avec levier à galet.

53. Niveau liquide du bouilleur.

Le niveau du liquide dans le bouilleur est maintenu constant par un tube à trop plein, d'où le soutirage s'écoule par débordement. Pour que ce dispositif fonctionne quelle que soit la pression au bouilleur, le tube à trop plein a été placé à l'intérieur même du ballon. A cet effet, l'assemblage standard de tubes concentriques a été utilisé, le fond de l'espace annulaire étant muni d'un robinet pour la vidange du ballon.

54. Mesure des températures.

Les gaines thermométriques du matériel standard sont trop encombrantes et mal adaptées à une installation de recherche. Nous avons préféré utiliser des pièces réalisées dans nos ateliers en soudant dans un coude standard à 90° (diamètre 25 mm) un "doigt de gant" en verre mince moins de 1 mm d'épaisseur, de 9 cm de long et 0,9 cm de diamètre intérieur. Même sans recuisson au four, ces pièces ne sont pas plus fragiles que les coudes non modifiés. Ils sont montés en général dans le circuit d'une canalisation verticale, avec fluide ascendant, la mesure de température pouvant se faire par thermomètre ou thermocouple. Les gaines thermométriques des bouilleurs ont également été totalement modifiées. Moins longues, on a employé des tubes plus minces et de plus faible diamètre, elles ont été argentées intérieurement pour réduire au minimum les effets de rayonnement.

55. Prises d'échantillons et purges.

Les prises d'échantillons et les purges sont réalisées à partir des raccords de verrerie industrielle à la verrerie de laboratoire de 25 mm de diamètre ; pour les prises d'échantillons, un tube semi capillaire pénètre jusqu'au centre de la veine liquide. Pour le prélèvement de liquides chauds, très volatils tels que l'acétone, un réfrigérant à faible volume mort a été inséré entre le robinet et la prise.

De nombreux modèles commerciaux de robinets de type laboratoire ont été essayés ; ceux comportant un frottement Téflon sur verre ont été nettement moins satisfaisants que ceux fonctionnant par frottement Téflon sur Téflon.

56. Mesure des débits.

561. Les distillats des 2 colonnes ont leur débit volumique mesuré dans des éprouvettes graduées de 400 cm³, construites dans nos ateliers; la vidange de ces éprouvettes se fait par siphonnage, le passage à la verrerie industrielle étant réalisé par l'intermédiaire d'un rodage conique dont la partie mâle est soudée sur un de nos raccords.

562. L'alimentation de la deuxième colonne constituée par le soutirage de la première est mesurée par une pompe en acier Uranus B₆ à piston plongeur dont la longueur de course est réglable. Cette pompe devra être ultérieurement remplacée par un modèle analogue en Pyrex et Téflon. La courbe d'étalonnage du débit de la pompe doseuse en fonction de la longueur de la course du piston s'est faite par mesure des volumes en maintenant une charge constante à l'aspiration (1 m environ) et au refoulement (3m environ) nécessaire à une bonne fermeture des clapets. Ce sont les conditions dans lesquelles nous avons opéré au cours de nos différents essais.

563. Les alimentations de la colonne extractive :

Les seules connaissances des débits et de la composition des distillats des 2 colonnes et du soutirage de la colonne extractive suffisent à établir un bilan matière correct. Cependant, au début d'un essai, il est important de se fixer à l'avance certaines conditions opératoires en particulier les débits du mélange binaire et du tiers corps alimentant la première colonne. Sur cette colonne, ces débits sont contrôlés par des rotamètres Pyrex à flotteur en "Téflon", assemblés grâce à nos raccords verrerie industrielle à verrerie

laboratoire. Si l'étalonnage du rotamètre alimenté en tiers corps (tétrachloréthylène) ne présente pas de difficultés majeures, il n'en est pas de même du rotamètre alimenté en mélange binaire (acétone, tétrachlorure de carbone) où le titre molaire en acétone, qui est un paramètre à étudier peut varier d'un essai à l'autre de 20 à 80 %. Il était donc utile de tracer une série de courbes donnant le débit du binaire en fonction de la cote Z du flotteur dans le tube et de la composition molaire du mélange. Ces courbes ont été calculées en s'appuyant sur quelques mesures expérimentales et à partir des équations théoriques de base du rotamètre exposées pour la première fois en 1939 par Colburn et Schoenborn à l'Université de Delaware (21). Elles dérivent de l'équation de Torricelli relative à l'écoulement des fluides à travers un orifice en ce sens que le rotamètre est un orifice particulier à perte de charge constante et section d'écoulement variable. Le débit en volume traversant un rotamètre est donné par l'expression :

$$Q = (A_z - A_f) C \sqrt{2g \left[\frac{V_f (\rho_f - \rho_1)}{A_f \rho_1} \right]} \quad (1)$$

dans laquelle on désigne par :

A_z la section variable du tube conique

A_f la section maximale du flotteur

V_f le volume du flotteur

ρ_f la masse spécifique du flotteur

ρ_1 la masse spécifique du liquide ou du fluide

C un coefficient d'efficacité qui est une fonction de viscosité.

L'expression entre crochets représente, en négligeant le frottement, la chute de pression à travers la section annulaire ramonée en hauteur de colonne de fluide. Elle dépend des dimensions du flotteur et des masses spécifiques du flotteur et du fluide.

On en conclut que si on considère 2 rotamètres rigoureusement identiques, traversés par 2 fluides de masses spécifiques et de viscosité différentes, à une même cote z dans le tube, les débits seront respectivement :

$$Q_1 = (A_z - A_f) C_1 \sqrt{2g \left[\frac{V_f (\rho_f - \rho_{1_1})}{A_f \rho_{1_1}} \right]}$$

$$Q_2 = (A_z - A_f) C_2 \sqrt{2g \left[\frac{V_f (\rho_f - \rho_{1_2})}{A_f \rho_{1_2}} \right]}$$

et le rapport des débits sera :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{C_1}{C_2} \sqrt{\frac{(\rho_f - \rho_{1_1}) (\rho_{1_2})}{(\rho_f - \rho_{1_2}) (\rho_{1_1})}} \quad (2)$$

Pour un mélange binaire si on dispose d'une courbe d'étalonnage quelconque donnant les valeurs $Q_2 = f(z)$, de la courbe de variation $\frac{C_1}{C_2}$ en fonction de la concentration molaire $\frac{C_1}{C_2} = f(x_1)$, de la masse spécifique ρ_f du flotteur, il est alors possible de calculer les différentes courbes Q_1 en fonction de la composition et de la position du flotteur dans le tube.

On a déterminé $\rho_f = 2,130 \text{ gr/cm}^3$. La courbe d'étalonnage $Q_2 = f(z)$ établie pour de l'eau par "Otic Fischer" a été contrôlée puis on a mesuré le débit de ce rotamètre en fonction de z pour 4 mélanges binaires différents pris à 22°C (acétone, tétrachlorure de carbone)

A partir des résultats obtenus on a calculé les différentes valeurs de $\frac{C_1}{C_2}$ telles que :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \sqrt{\frac{(P_f - P_{1_2})(P_{1_1})}{P_f - P_{1_1}(P_{1_2})}}$$

On a remarqué que pour un mélange binaire donné le rapport $\frac{C_1}{C_2}$ est constant tout au long du tube à $\pm 1\%$ près. Dans le tableau n° 10, on consigne les résultats moyens obtenus.

TABLEAU N° 10

Variation de $\frac{C_1}{C_2}$ en fonction de la composition.

x_1	$\frac{C_1}{C_2}$
0	1,050
0,208	1,098
0,414	1,145
0,822	1,190

D'après ce tableau nous avons tracé la courbe $\frac{C_1}{C_2}$ en fonction de la composition, puis on a calculé en se rapportant à l'équation (2) les différentes courbes de $Q_1 = f(z)$ pour des mélanges binaires acétone tétrachlorure de carbone variant de 0 à 80% en titre molaire et pour une température de 22°C. Nous les présentons en annexe.

La température du binaire entrant au rotamètre étant un paramètre difficilement réglable dans notre installation qui, pratiquement peut varier d'un essai à l'autre de 4 à 5°C, le débit réel pour une cote z donnée peut être différent de $\pm 2\%$ du débit lu sur

les courbes. Cela représente une erreur très acceptable puisque, comme nous l'avons signalé au début de ce paragraphe, on ne recherchait pas une mesure rigoureuse mais simplement un moyen de réglage aussi précis que possible.

58. Règlage de la température des alimentations.

La température des liquides alimentant les colonnes à distiller est un paramètre très important à étudier. A cet effet, un thermoplongeur en silice d'une puissance de 2 kilowatts et de 30 mm de diamètre est monté verticalement dans un té réducteur de 50 mm de diamètre un peu avant l'introduction des liquides d'alimentation dans chaque colonne. La puissance désirée se règle par l'intermédiaire d'un alternostat.

59. Assemblage des éléments "standard" .

L'assemblage se réalise par brides aluminium "standard" avec les matériaux suivants :

- pour les éléments de 75 à 100 mm de diamètre et plus : garnitures caoutchouc, joints "klingérite" avec collerette en "Téflon",
- pour les éléments de 25 à 50 mm de diamètre : garnitures "klingérite" graphitées, joints amiante avec collerettes en "Téflon"; les brides à 3 boulons fournies pour ces derniers éléments apportent une bien moins grande sécurité que d'éventuelles brides à 4 points de serrage.

Notons que pour l'ensemble des canalisations, l'installation ne comporte pas moins de 180 éléments divers variant de 0,10 à 2 m. de longueur et de 25 à 50 mm de diamètre.

6. Conduite d'une installation extractive en continu.

61. Programme de marche.

La mise en service d'une installation telle que la nôtre se trouve facilitée lorsque, comme nous l'avons fait au chapitre 2 et au cours de celui-ci, on dispose d'une étude de base suffisamment complète. Cette étude nous servira en particulier, pour chaque essai en service continu, à établir un programme de marche qui devra être rigoureusement observé avant chaque essai, certains paramètres sont à préciser :

Pour la colonne n° 1 qui est extractive :

- la composition du binaire à séparer, son débit, sa température à l'introduction dans la colonne,
- le reflux en tête de colonne,
- le titre du solvant en un point arbitraire de la colonne,
- la température du solvant à l'entrée dans la colonne.

De ces 6 paramètres on déduira approximativement en établissant un bilan prévisionnel de matière et de chaleur :

- a) le débit du tiers corps ,
- b) la puissance à admettre aux réchauffeurs des alimentations en liquide binaire et tiers corps
- c) la composition du liquide sortant du bouilleur de la distillation extractive, son débit, sa température d'ébullition, la puissance à admettre au bouilleur.

Pour la colonne n° 2 qui est une colonne normale de rectification, on se fixera le taux de reflux d'après la composition du liquide soutiré au bouilleur de la 1ère colonne. On calculera ensuite la puissance à admettre au bouilleur.

62. Calcul des bilans prévisionnels de matière et de chaleur.

Sur la figure n° 31 on représente schématiquement une colonne extractive divisée en ses trois tronçons : récupération,

absorption, épuisement, et un tableau de nomenclature.

Les plateaux sont numérotés de bas en haut ; les plateaux d'absorption sont affectés du signe (') et les plateaux de récupération du signe (") .

Pour effectuer ces calculs, on fera l'hypothèse simplificatrice que la colonne est suffisamment efficace pour que le distillat ne contienne pas de solvant et que le résidu ne contienne pas de "léger", soit :

$$x_{3D} = 0 \qquad x_{1W} = 0 .$$

Si on impose le titre en solvant $x_{3n'}$ au niveau du plateau d'alimentation en solvant, on en déduit aisément le débit d'alimentation de celui-ci, soit :

$$S = \frac{R F x_{1F} x_{3n'}}{1 - x_{3n'}} = \frac{R F_1 x_{3n'}}{1 - x_{3n'}}$$

d'où le débit et la composition du soutirage :

$$W = S + (1 - x_{1F}) F$$

et
$$x_{3W} = \frac{S}{W} .$$

Les températures d'ébullition correspondantes se lisent alors sur les diagrammes (14) et (16) .

On calcule ensuite la chaleur à enlever au condenseur, soit :

$$Q_C = \sum_1 (R + 1) F_1$$

et la chaleur à apporter au bouilleur :

$$Q_B = Q_C + W h_W + D h_D - (F h_F + S h_S) .$$

Pour établir le bilan prévisionnel de la 2ème colonne, on supposera de même que le distillat et le soutirage sont des constituants purs et on choisira à cet effet une valeur suffisamment élevée R_o du taux de reflux.

Le binaire considéré, entrant dans la 2ème colonne à son point d'ébullition, son enthalpie molaire est celle du résidu de la 1ère colonne et la température au bouilleur sera celle d'ébullition du tétrachloréthylène pur.

On calcule la chaleur à enlever au condenseur

$$Q_{C_o} = \lambda_2 F_2 (R_o + 1)$$

et la chaleur à apporter au bouilleur

$$Q_{B_o} = Q_{C_o} + S h_{W_o} + D_o h_{D_o} - W h_w$$

Un exemple de tel calcul de bilan prévisionnel pour l'essai n° 10 est donné en annexe.

62. Préparation et mise en service du groupe.

621 - Préparation : cf. figure n° 22 :

- Remplir aux 3/4 le ballon de stockage 1" du mélange binaire acétone tétrachlorure de carbone de composition x_{1F} désirée. Le bouilleur 1' sera chargé jusqu'à débordement par le trop plein, d'un mélange binaire tétrachlorure de carbone tétrachloréthylène dont la composition sera celle du résidu calculée dans le programme de marche ; on y ajoutera cependant 1 l. à 1 l.1/2 d'acétone ; cet acétone constituera la retenue de la colonne lors de la mise en chauffage du bouilleur.
- Remplir à moitié le ballon de stockage 2" en tétrachloréthylène pur ; le bouilleur 2' sera chargé également de tétrachloréthylène auquel on ajoutera 1 l. à 1 l.1/2 de tétrachlorure de carbone - qui constituera lui aussi la retenue de la colonne lors de la mise en chauffage du bouilleur.

622. Chauffage et mise en régime thermique des 2 colonnes -

Ouvrir l'eau sur les condenseurs et les réfrigérants et porter à ébullition les liquides des bouilleurs en augmentant progressivement la puissance aux chauffe-ballons. Les colonnes fonctionnant à reflux total, mettre en service les résistances chauffantes des caissons d'isolement thermique ; la mise en équilibre est atteinte après 1 h. 1/2 à 2 heures de marche ; on la contrôle à l'aide de thermomètres placés dans les gaines. Pendant ce temps, régler les taux de reflux prévus aux rétrogradateurs, en agissant par l'intermédiaire des cames sur les temps d'ouverture et de fermeture des électro-vannes. Les pompes d'alimentation des bacs en charge seront alors mises en service en cycle fermé avec retour aux ballons de stockage.

623. Etablissement du cycle continu.

Alimenter la colonne extractive en liquide binaire et tiers corps en amenant la position des flotteurs des rotamètres à l'index désiré ; mettre en service les rétrogradateurs. La pompe doseuse alimentera la colonne de rectification dès que le trop-plein du bouilleur 1^{er} débordera. On réglera les températures d'alimentation des colonnes en agissant sur les alternostats des thermo-plongeurs de réchauffage.

624. Mise en équilibre.

Suivre de très près le tableau de marche primitivement établi. Chaque 15 mn relever tous les différents paramètres et les corriger si nécessaire ; la stabilité est obtenue environ 2 heures après l'établissement du cycle continu. Le niveau à l'aspiration de la pompe doseuse est alors pratiquement invariable, seules quelques légères corrections de température dues aux variations de tension sur le réseau général seront apportées. Pour chaque essai le régime d'équilibre a été maintenu pendant 4 à 5 heures environ.

Chaque heure après la mise en équilibre les débits des distillats sont mesurés et les différents paramètres : index de la pompe doseuse, températures... relevés. Avant d'arrêter l'essai qui aura duré 8 à 9 heures depuis le moment de la mise en chauffage des bouilleurs on procède au prélèvement de 6 échantillons à analyser : distillats - alimentations binaire et tiers corps, soutirages des colonnes n° 1 et n° 2 .

63. Stabilité chimique du mélange utilisé.

On a constaté au cours de tous les essais que le résidu soutiré au bouilleur de la colonne extractive se colorait légèrement

tout d'abord, puis de plus en plus au fil des heures. Vers la 5ème heure, apparaissent en suspension dans le liquide de fines particules noirâtres de produits goudronneux. Le phénomène se poursuit au bouilleur de la colonne n° 2.

Parallèlement au condenseur de la colonne n° 1 on décèle par l'ammoniac une formation d'acide chlorhydrique qui, repassant par l'évent se retrouve évidemment dans le binaire reconstitué. On a pu noter qu'après 7 à 8 heures de marche, le binaire alimentant la colonne n° 1 contenait $\frac{1}{125}$ N de H Cl par litre. Ceci est un inconvénient du système de marche en circuit fermé, qui a pour conséquence une accumulation des impuretés dues à des réactions secondaires.

Pratiquement au cours des premiers essais d'observation on a relevé des incidents :

- sur la pompe doseuse qui se traduisaient par un collage sur les butées, des clapets d'aspiration ou de refoulement ; la pompe alors ne débitait plus.
- sur le rotamètre tiers corps où le flotteur se collait à la paroi encrassée d'un film goudronneux.

Il fallait alors procéder au démontage et au nettoyage complet à l'acétone de la pompe doseuse, du rotamètre et des tuyauteries y aboutissant.

Ces incidents ont été éliminés en insérant à l'amont de la pompe doseuse et de la pompe centrifuge d'alimentation en tiers corps, des filtres constitués de tampons de laine de verre retenant goudrons et particules.

L'épuration des produits recyclés n'a pu, faute de temps, être poussée plus avant ; en particulier les problèmes de régénération du tiers corps et le piègeage de H Cl n'ont pas reçu de solution. Aussi, l'étude des équilibres, la mise au point de l'appareil et les différents essais de distillation extractive en continu se sont traduits par une consommation de plusieurs m³ de produits purs.

1. Résultats expérimentaux bruts.

11. Présentation des résultats.

Dix essais complets ont été effectués au cours desquels toutes les diverses grandeurs ont été mesurées. Les conditions particulières à chacun de ces essais sont résumées dans le tableau n° 11. Connaissant la composition et le débit du distillat et du résidu de la colonne extractive, on en a déduit les débits molaires des 2 alimentations en admettant en 1ère approximation que le tiers corps introduit est composé uniquement de perchloréthylène pur (corps 3).

Comme le montre le tableau n° 11 :

Alimentation binaire à séparer -

Son débit F a été varié (ligne n° 3) de 160 à 226 moles/h et la proportion en acétone $\frac{F_1}{F_1 + F_2}$ de 0,444 à 0,758 (ligne n° 12).

Sa température d'introduction a été réglée au voisinage de l'ébullition.

Le taux de reflux - en tête de colonne extractive a été maintenu à la valeur $R = 3$ dans tous les essais (ligne n° 5)

Alimentation en tiers corps. Il était nécessaire, cf.fig.n° 21, que le titre de tiers corps dans toute la colonne conserve une proportion suffisamment forte de l'ordre de 0,5 à 0,8 ; nous avons donc imposé des débits molaires élevés compris entre 500 et 905 moles/h. (ligne n° 2).

Toutes les grandeurs mesurées : débits, composition et températures sont consignés dans les tableaux n° 11, 12 et n° 13.

Pour simplifier les calculs ultérieurs, on notera que sous les débits molaires horaires figurent les débits ramenés à 1 mole de distillat de la colonne extractive.

Bilan global de la distillation extractive

N° d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
D.	126,5 1	103,5 1	111,5 1	122 1	129,5 1	142 1	151 1	113 1	123 1	94 1	(1)
S	897,5 7,09	905 8,73	887 7,95	901 7,38	526 4,06	711 5	622 4,12	500 4,42	555 4,51	550 5,85	(2)
F	174 1,37	184 1,78	176 1,58	179 1,47	168 1,30	193 1,36	208 1,38	160 1,41	212 1,73	226 2,40	(3)
W	945 7,47	985,5 9,51	951,5 8,53	958 7,85	564,5 4,36	763 5,36	579 4,50	547 4,83	644 5,24	682 7,25	(4)
R	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	(5)
D _O	25,7 0,232	58,25 0,562	25,1 0,225	36,9 0,300	13,5 0,104	19,5 0,129	17,1 0,113	14,7 0,130	92,7 0,753	123 1,3	(6)
T _D	58,3	55,7	55,6	55,5	55,6	55,7	55,6	55,7	55,7	55,7	(7)
T _S	38	44	54	69	68,5	69	68	72	68,7	70,4	(8)
T _F	57	55,6	54	55	56,5 éaporisée	56	56	55,9	56,8	58	(9)
T _{I'}	69	70	70,6	73	69	71,5	69,5	72,8	71	71,8	(10)
T _W	115	109	112,5	112	114	114,5	107	115	105	102	(11)
$\frac{F_1}{F_1 + F_2}$	0,737	0,660	0,735	0,720	0,752	0,705	0,752	0,758	0,620	0,444	(12)
$\frac{S}{S + L}$	0,702	0,745	0,725	0,710	0,575	0,625	0,580	0,595	0,600	0,660	(13)

TABLEAU N° 12

Composition des liquides sortants.

Essai n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$\left. \begin{array}{l} x_1D \\ x_2D \\ x_3D \end{array} \right\}$ D	0,917 0,041 0,042	0,964 0,035 0,001	0,964 0,034 0,002	0,968 0,027 0,005	0,954 0,042 0,004	0,958 0,038 0,004	0,953 0,043 0,004	0,962 0,036 0,002	0,973 0,022 0,005	0,971 0,033 0,006	(1) (2) (3)
$\left. \begin{array}{l} x_1W \\ x_2W \\ x_3W \end{array} \right\}$ W	0,013 0,044 0,943	0,022 0,060 0,918	0,023 0,045 0,932	0,011 0,049 0,940	0,004 0,064 0,932	0,001 0,067 0,934	0,019 0,066 0,915	0,001 0,085 0,914	0,019 0,120 0,861	0,014 0,180 0,806	(4) (5) (6)
$\left. \begin{array}{l} x_1D_0 \\ x_2D_0 \\ x_3D_0 \end{array} \right\}$ D ₀	0,329 0,516 0,155	0,400 0,513 0,087	0,233 0,592 0,175	0,190 0,667 0,143	0,009 0,880 0,111	0,074 0,736 0,190	0,573 0,333 0,044	0,002 0,874 0,124	0,120 0,770 0,110	0,075 0,854 0,071	(7) (8) (9)
$\left. \begin{array}{l} x_1W_0 \\ x_2W_0 \\ x_3W_0 \end{array} \right\}$ W ₀	0,004 0,031 0,965	0,001 0,033 0,966	0,002 0,040 0,958	0,001 0,027 0,972	0,002 0,045 0,953	0,000 0,039 0,961	0,004 0,041 0,955	0,001 0,063 0,936	0,001 0,011 0,988	0,0005 0,0305 0,969	(10) (11) (12)
$\left. \begin{array}{l} x_1W_0(c) \\ x_2W_0(c) \\ x_3W_0(c) \end{array} \right\}$ W ₀ (c)	0,003 0,040 0,957	0,000 0,031 0,969	0,002 0,038 0,960	0,002 0,026 0,972	0,004 0,044 0,952	0,001 0,040 0,959	0,004 0,042 0,952	0,001 0,059 0,940	0,002 0,010 0,988	0,0005 0,0290 0,9705	(13) (14) (15)

N° essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
D	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$V_C = V''$	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2
L	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
$V_n' = V_C$	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
L_I''	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	5
S	7,09	8,73	7,95	7,38	4,06	5,00	4,12	4,41	4,51	5,85	6
T_S	38	44	54	69	68,5	69	68	72	68,7	70,4	7
T_I'	69	70	70,6	73	69	71,5	69,5	72,8	71,0	71,8	8
Ri'	1,19	1,22	1,09	0,16	0	0,07	0,02	0,00	0,05	0,04	9
V_n	5,19	5,22	5,09	4,16	4	4,07	4,02	4,00	4,05	4,04	10
L_I'	11,29	12,95	12,04	10,54	7,06	8,07	7,14	7,42	7,56	8,89	11
F	1,37	1,78	1,58	1,47	1,30 vaporisée	1,36	1,38	1,41	1,73	2,40	12
T_F	57	55,6	54	55	56,5	56	56	55,9	56,8	58	13
T_I	90	88	84	94	97	101	87	97	86	82,5	14
Ri	0,90	1,01	0,69	0,96	0,70	0,91	0,48	0,71	0,49	0,51	15
V_B	6,09	6,23	5,78	5,12	3,40	4,95	4,50	4,71	4,54	4,55	16
L_I	13,56	15,74	14,31	12,97	7,76	10,34	9,00	9,54	9,78	11,80	17
T_W	115	109	112,5	112	114	114,5	107	115	105	102	18

12. Commentaires -

Essai n° 1 - Le distillat de la colonne extractive comporte une fraction importante de solvant, (x_{3D} ligne n° 3 tableau n° 12) de l'ordre de 4 % environ. Nous l'avons interprété comme une insuffisance de la zone de récupération qui a été remontée de 30 cm avec un garnissage constitué d'anneaux "Raschig".

Essais n° 1 à 4 - Au cours de ces essais, l'importance de la température d'introduction du solvant (T_s) a été étudiée (ligne n° 8 tableau n° 11).

Essai n° 5 - Le binaire clef a été introduit vaporisé et la proportion de tiers corps par mole de distillat diminuée (ligne n° 2 - 9 - 13 - tableau n° 11).

Essais n° 6 à 8 - Ce sont des essais à peu près équivalents avec des proportions en acétone dans le binaire clef assez élevées (70 à 75 %). On a maintenu la fraction en tiers corps plus faible (lignes n° 2 - 12 - 13 - tableau n° 11).

Essais n° 9 à 10 - La proportion en acétone dans le binaire clef a été progressivement diminuée (ligne n° 12 tableau n° 11).

13. Cohérence des résultats expérimentaux.

Toutes les valeurs déterminées expérimentalement ne sont pas indépendantes et on a contrôlé le bon fonctionnement des techniques de mesure en vérifiant le bilan de la colonne normale de rectification. On a calculé la composition du résidu sortant du bouilleur, connaissant les débits mesurés et les compositions de l'alimentation et du distillat

$$x_{3W_o} = \frac{W x_{3W} - D_o x_{3D_o}}{W - D_o}$$

On compare dans les lignes n° 10 à 15 du tableau n° 12 les titres obtenus par le calcul et par l'analyse ; l'accord est satisfaisant.

2. Variation des débits et des compositions dans la colonne à garnissage.

21. Le reflux interne.

211. Introduction.

1°) Selon les hypothèses de Lewis dans une colonne de rectification binaire on admet que les chaleurs de vaporisation sont égales ($\lambda_1 = \lambda_2$) et les chaleurs de mélange nulles ($\lambda_{12} \neq 0$).

On en déduit que les débits :

L et V (molaires) sont constants dans la zone d'épuisement

L' et V' (molaires) sont constants dans la zone d'enrichissement.

Si F est introduit au point d'ébullition on a :

$$L = L' + F$$

$$V = V'$$

2°) Par contre si F n'est pas introduit à son point d'ébullition il faut, par exemple dans le cas où il est introduit froid, qu'il se réchauffe par condensation de vapeur augmentant le reflux interne de la colonne; On tiendra donc compte du bilan d'enthalpie.

3°) Dans le cas de la distillation extractive, il y a une nouvelle et importante source de reflux interne du fait qu'il faut réchauffer le solvant (par condensation de vapeur). Ce solvant, en effet, est introduit à la température T_S et sort par le soutirage à la température T_W .

212. Définitions.

Pour définir les 2 reflux internes R_i et R_i' on fera tout d'abord le bilan global dans chaque section : (cf.fig. n° 31).

Dans la section d'absorption :

$$R_i' = V_n - V_n'$$

$$\text{d'où } L'_{I'} = L''_{I''} + S + R_i'$$

Dans la zone d'épuisement :

$$R_i = V_B - V_n$$

$$\text{d'où } L_I = L'_{I'} + F + R_i$$

En admettant l'absence de reflux interne dans la zone de récupération, il vient :

$$V'_{n'} = V_C \quad \text{et} \quad L''_{I''} = L_C$$

d'où :

$$\begin{array}{l} V_C = V_B - Ri - Ri' \\ L_I = L_C + F + S + Ri + Ri' \end{array}$$

213. Procédé de calcul du reflux interne.

Pour calculer Ri et Ri' il suffit de faire le bilan d'enthalpie dans chaque section, soit :

Section d'enrichissement :

$$(V_n - V'_{n'}) \Lambda' = S C_3 (T_{I'} - T_S)$$

où C_3 est la chaleur spécifique molaire du solvant, T_S sa température d'introduction et $T_{I'}$ la température lue au bas de cette section. Λ' est l'enthalpie spécifique moyenne de vaporisation d'un mole de mélange binaire dans la section considérée - il vient donc :

$$Ri' \equiv V_n - V'_{n'} = \frac{S C_3 (T_{I'} - T_S)}{\Lambda'} \quad (1)$$

Section d'épuisement :

On calcule de même :

$$Ri \equiv V_B - V_n \# \frac{S C_3 (T_I - T_{I'}) + F C_{1-2} (T_I - T_F)}{\Lambda} \quad (2)$$

où C_{1-2} est la chaleur spécifique moyenne du binaire dans cette section.

Il est important de remarquer que dans ces calculs, nous négligeons les chaleurs de mélange.

Seule la détermination de Ri présente une difficulté : la température T_I au 1er plateau d'épuisement n'est en effet pas connue; on la déterminera par le calcul. On en donne un exemple Annexe III.

Ecrivons le bilan de matière entre le bouilleur et le premier plateau :

$$V_B + W = L_I$$

Pour un constituant, par exemple pour le solvant (3) le bilan devient :

$$V_B y_{3B} + W x_{3W} = L_I x_{3I}$$

on en déduit :

$$x_{3I} = \frac{V_B y_{3B} + W x_{3W}}{L_I} \quad (3)$$

La composition du liquide au plateau I peut être ainsi fixée ; de cette composition on déduira sa température d'ébullition qu'on lira sur le réseau des isothermes de la figure n° 20.

Dans l'équation précédente le débit W du résidu et sa composition (x_{2B} ; x_{3B}) sont connus ; sachant que le bouilleur est équivalent à un plateau théorique, à une composition donnée du liquide correspond une composition de la phase vapeur (y_{3B} , y_{2B}) lue sur les courbes équititres des figures n° 18 et 19. Par contre, le débit V_B de vapeur est inconnu nous opérerons pour le chiffrer par approximations successives.

1°) on suppose que le reflux interne R_i est nul ; il vient alors

$$V_B = V_n . \text{ Connaissant } V_n \text{ on calcule } x_{3I} , x_{2I} \text{ d'où } T_I$$

2°) à partir de cette première valeur T_I on déduit une première valeur R_i et de là on pose :

$$V_B = V_n + R_i \quad \text{que l'on introduira dans l'équation (3).}$$

On obtient ainsi une 2ème composition de la phase liquide au plateau I et par corollaire une nouvelle température T_I et une deuxième valeur de R_i .

3°) On peut ainsi continuer mais R_i et T_I tendent assez rapidement vers une constante qui les détermine. On donne ci-après en annexe III un exemple de calcul par approximation de T_I et de R_i .

214. Résultats -

Les 10 valeurs de Ri' ont été calculées à partir de la relation (1) et les 10 valeurs de Ri à partir des relations (2) et (3). Elles sont chiffrées aux lignes 9 et 15 du tableau n° 13. Si on compare le reflux total interne, qui, comme nous l'avons vu

$$Ri' + Ri = V_B - V_C = V_B - 4$$

au reflux externe :

$$R = \frac{L}{D} = 3$$

on peut constater que, dans la majorité des cas, (essai n° 5 exclu) on obtient des valeurs de reflux total interne variant entre 1,5 et 2 unités apportant un facteur "correctif" de plus de 50 % non négligeable.

215. Critique de la validité des hypothèses de Lewis.

I - Inégalité des chaleurs de vaporisation.

Au cours de cette étude, on a admis implicitement l'hypothèse de Lewis sur l'égalité des chaleurs de vaporisation. Si cela est admissible pour le tétrachlorure de carbone et l'acétone

$\Delta_{-2}^{\circ} - \Delta_{-1}^{\circ} \neq 200$ cal/mole à même température, par contre la chaleur molaire de vaporisation du tétrachloréthylène est nettement différente des 2 autres

$$\Delta_{-3}^{\circ} > \Delta_{-2}^{\circ} > \Delta_{-1}^{\circ}$$

mais on remarquera, au cours des paragraphes suivants, que les titres y_3 dans la phase vapeur sont très voisins d'une constante dans la majeure partie des 2 zones importantes de la colonne extractive. On peut en conclure que pour ces deux zones la différence de chaleur de vaporisation n'entraîne pas de conséquences notables.

Il n'en est pas de même dans la zone de récupération où déjà au premier plateau I" on assiste au passage de l'état vapeur à l'état condensé du tétrachloréthylène. Cette condensation se traduit par un apport d'enthalpie vaporisant une partie de l'acétone.

Nous aurons alors un flux molaire de vapeur $V_C > V_n$

Si on fait le bilan enthalpique du flux vapeur dans cette zone en négligeant la différence d'enthalpie de la phase condensée on peut écrire :

$$V_n' y_1 \Lambda_1^{\circ} + V_n' y_3 \Lambda_3^{\circ} = V_C \Lambda_1^{\circ}$$

$$V_n' (1-y_3) \Lambda_1^{\circ} + V_n' y_3 \Lambda_3^{\circ} = V_C \Lambda_1^{\circ}$$

V_C , Λ_1° , Λ_3° , y_3 étant supposés connus, on en déduit

$$V_n' = \frac{V_C \Lambda_1^{\circ}}{(1-y_3) \Lambda_1^{\circ} + y_3 \Lambda_3^{\circ}}$$

et la différence ΔV_V des flux molaires entre le haut et le bas de la section

$$\Delta V_V = V_C - V_n'$$

2 - Existence d'une chaleur de mélange.

Un deuxième phénomène que nous avons négligé, se superposant au premier est à noter au niveau du plateau d'introduction. C'est le phénomène de mixion du solvant S, que nous considérerons comme du tétrachloréthylène pur, avec le liquide $L_{I''}$ tombant du 1er plateau de la zone de récupération que nous considérerons comme de l'acétone pur. Cette chaleur de mélange étant négative se traduit par un passage de l'état vapeur à l'état condensé d'une vapeur constituée en majeure partie d'acétone. Si on désigne par $h^{\times}$ la chaleur molaire de mixion, la quantité V_O de vapeur condensée sera égale à :

$$V_O = \frac{h^{\times} X (S + L_{I''})}{\Lambda_1^{\circ}}$$

En définitive, la différence de débit vapeur entre le haut et le bas de la colonne de récupération est :

$$\Delta V_V = V_O$$

En annexe V on donne une application de ces calculs. On pourra constater que dans notre cas, et notre cas seulement, les chaleurs de vaporisation et de mixion peuvent être négligées parce qu'elles se compensent.

22. Influence de la température d'introduction du solvant.

On schématise fig.n° 32 l'évolution des grandeurs L, V et des titres x_3 relatifs aux essais n° 1 et n° 4. Dans les 2 cas le binaire a été introduit liquide à son point d'ébullition, tandis que le solvant entrainé dans la colonne à des températures différentes (38°C essai n° 1, 69°C essai n° 4).

On a tracé des segments joignant des points connus par bilan matière ou par analyse, mais, cela ne veut pas dire qu'il y a variation linéaire entre deux points.

Dans la zone d'absorption on constate que :

Pour l'essai n° 4, la teneur en solvant dans le liquide et les flux molaires L et V sont à peu près constants tout au long de cette section

$$\Delta x_3 = 0,01$$

Pour l'essai n° 1, cette teneur en x_3 diminue plus considérablement, tandis que les flux L et V s'accroissent par suite du reflux interne plus important jusqu'au plateau d'introduction du binaire

$$\Delta x_3 = 0,09$$

Dans la zone d'épuisement l'évolution des débits L et V et de x_3 se fait dans les 2 cas à peu près parallèlement. Globalement on peut dire, que plus le solvant est introduit froid, plus le titre en solvant dans le ternaire s'affaiblit donc plus son effet sélectif sur le binaire à séparer se trouve diminué tout au long de la colonne.

23. Influence de l'état vaporisé ou non de l'alimentation binaire.

Au cours des essais n° 5 et 7, le solvant a été introduit à des températures très voisines (ligne 8 tableau n° 11) tandis que le binaire entrainé vaporisé dans l'essai n° 5 et à son point d'ébullition dans l'essai n° 7.

Sur le schéma de la figure n° 33 on remarque :

Pour la zone d'absorption une valeur constante dans les deux cas de la teneur en tiers corps.

Pour la zone d'épuisement en ce qui concerne l'essai n° 7, la teneur en tiers corps "décroche" brusquement au plateau d'introduction du binaire et les flux L et V se trouvent sensiblement accrus.

Entre le haut et le bas de la colonne on note :

	essai n° 5	essai n° 7
Δx_3	0,055	0,12

L'effet sélectif du solvant, dans l'essai n° 7 est surtout diminué dans la zone d'épuisement. L'essai n° 5 représente le cas presque idéal où la teneur en solvant dans la phase liquide est voisine d'une constante dans la zone d'absorption et où les débits L ne sont pas très différents dans les parties actives de la colonne.

Ceci est dû à 2 causes importantes :

- 1°) le solvant a été introduit à 69°C
- 2°) le binaire clef a été introduit vaporisé

24. Température optimale d'introduction du solvant.

On vient de voir, au paragraphe 22, que l'introduction du solvant froid a comme conséquence majeure l'abaissement de son titre dans la phase liquide de la zone d'absorption où se fait la séparation des constituants du binaire clef. On en déduit que, plus le solvant sera introduit chaud et moins on obtiendra de reflux interne diminuant le pouvoir sélectif du solvant. En contre partie, l'augmentation de la température du solvant entraîne un titre y_3 plus important dans la

phase vapeur de la zone de récupération . Il faudra donc plus de plateaux théoriques dans cette section pour séparer 1 de 3. On en conclut qu'il y a une température optimale d'introduction du solvant à déterminer. Au cours des essais 5 à 10 en particulier, nous avons introduit le solvant à une température voisine de celle, qui, logiquement, doit régner au plateau de coulage. On peut constater, ligne 7 du tableau n° 13, que pour ces 5 essais le reflux interne $R_{I'}$ est très faible variant de 0,00 à 0,07 mole par mole de distillat, ce qui augmente le reflux externe au maximum de 2 %.

Dans notre cas particulier, que l'on suppose général, il semble bien que cette température soit la température optimale recherchée.

Elle peut être déterminée à la suite d'une série d'approximations.

Mode de calcul -

On établit le bilan matière entre le plateau n' et le plateau I'' , on écrit :

$$S + L_{I''} + V_{n'-1} = V_{n'} + L_{n'}$$

Si on pose :

$$L_{I''} = L \quad L_{n'} = S + L_{I''} = S + L$$

$$V_{n'-1} \neq V_{n'}$$

$$y_{3\ n'-1} \neq y_{3\ n'}$$

pour le constituant 3 on obtient :

$$x_{3\ n'} = \frac{S + L x_{3\ I''}}{S + L} \quad (4)$$

Entre le plateau I'' et le condenseur le bilan matière devient

$$V_{n'} = L_{I''} + D .$$

Pour le constituant (3) en admettant $x_{3D} = 0$.

$$y_{3n'} = \frac{L x_{3(I'')}}{L + D} \quad (5)$$

On résoud ce système d'équations (4) et (5) par approximations successives.

1ère approximation - $x_{3(I'')} = 0$

$$\text{d'où } x_{3n'} = \frac{S}{S+L}$$

En se rapportant à la courbe d'équilibre du binaire 1-3 de la figure n° 16, on détermine $y_{3n'}$ en équilibre avec $x_{3n'}$ puis $x_{3(I'')}$ d'après l'équation (5).

2ème approximation -

On introduit la valeur $x_{3(I'')}$ que l'on vient de trouver dans l'équation (4) on obtient une autre valeur de $x_{3n'}$ puis de $y_{3n'}$ en équilibre.

On peut ainsi continuer par une 3ème approximation. Pratiquement, nous verrons par l'exemple traité à la suite, que dès la 2ème approximation, on tend vers une constante. Ceci est dû à la faible volatilité du solvant.

La température optimale d'introduction du solvant sera la température d'ébullition du binaire ayant la dernière composition $x_{3n'}$ déterminée par approximation. On donne un exemple de calcul de la température optimale d'introduction du solvant annexe IV.

3. Méthode graphique du diagramme pseudo-binaire -

Bénédict et Rubin [22] ont donné une méthode graphique en diagramme des titres vapeur-liquide permettant de constater que, dans chaque zone, la teneur en solvant dans le liquide et dans la vapeur est peu différente de plateau en plateau. On en donne le principe et quelques applications. On considère le binaire F constitué des com-

posants 1 et 2 comme un corps unique. Le solvant S et le liquide F vont donc former un pseudo-binaire que l'on va traiter comme tel.

31. Volatilité du pseudo-binaire -

Bénédict et Rubin calculent un coefficient de volatilité relative moyen β_m correspondant à une température moyenne de distillation tel que :

$$\beta_m = \sqrt{\alpha_{1-3} \alpha_{2-3}}$$

et traitent le pseudo-binaire comme un système idéal avec la relation

$$y_F = \beta_m x_F \frac{1-y_F}{1-x_F}$$

La difficulté pour établir une telle courbe réside dans le choix d'une température moyenne de distillation. Nous avons préféré comme le montre la figure n° 34, tracer empiriquement une courbe moyenne intermédiaire entre les courbes d'équilibre des binaires acétone-tétrachloréthylène et tétrachlorure de carbone-tétrachloréthylène. On notera toutefois que cette courbe moyenne est plus proche de la courbe tétrachlorure de carbone quand $x_3 \rightarrow 1$ et qu'elle chevauche la courbe d'acétone quand $x_3 \rightarrow 0$.

En effet les titres en x_3 inférieurs à 0,5 englobent en principe la zone de récupération c'est-à-dire, dans le cas présent, la zone où on ne rencontre plus qu'un liquide composé presque exclusivement d'acétone et de tétrachloréthylène. Il apparaît donc logique de suivre, à partir de $x_3 < 0,5$ la courbe de ce dernier binaire.

Dans le tableau n° 14 on compare pour différentes valeurs de x_3 les coefficients de volatilités α_{1-3} α_{2-3} calculés d'après les courbes d'équilibre liquide vapeur, β_m calculés d'après le tracé empirique de la courbe relative au pseudo-binaire et défini par la relation :

$$\frac{y_3}{1-y_3} = \frac{1}{\beta} \frac{x_3}{1-x_3}$$

enfin β_m défini par la relation (5).

On peut constater que pour des valeurs x_3 comprises entre 0,5 et 1 le coefficient β est voisin d'une constante et peu différent de β_m . Cette constante confère dans cette région un caractère d'idéalité à la courbe d'équilibre du pseudo-binaire.

TABLEAU n° 14

Coefficients de volatilité relative

x_3	0,9	0,8	0,6	0,5	0,4	0,2	0,1
α_{1-3}	16,70	15,04	11,00	9,52	7,17	4,75	4,09
α_{2-3}	7,98	8,12	9,21	7,33	6,74	5,00	5,44
β	10,44	10,5	10,08	9,52	7,17	4,75	4,09
β_m	10,60	11,00	10,00	8,35	6,95	4,88	4,71

32. Equations des droites opératoires -

Reportons nous à la figure n° 31 traitant des bilans partiels et admettons que :

- le distillat est exempt de constituant 2
- le soutirage est exempt de constituant 1
- le solvant est introduit pur $x_{3S} = 1$

a) Section de récupération.

C'est la seule section de la colonne de distillation extractive où, pratiquement, on rencontre un binaire réel composé de (1) et de (3) ; au dernier plateau

$$y_{1n''} = x_{1(D)} \neq 1.$$

Le flux de vapeur est constant dans cette section :

$$V_{n''} = V_C = V''$$

$$L_{1''} = L_C = L''$$

Ecrivons les bilans de matière.

Bilan global :

$$V'' = L'' + D$$

Bilan du solvant :

$$V'' y_3 = L'' x_3 + D x_{3(D)}$$

Equation de la droite

$$y_3 = \frac{L''}{V''} x_3 + \frac{D}{V} x_{3(D)} = \frac{V''-D}{V''} x_3 + \frac{D}{V''} x_{3(D)}$$

Ordonnées extrêmes de la droite opératoire

$$\text{pour } \begin{cases} x_3 = 0 \\ x_3 = 1 \end{cases} \quad y = \begin{cases} \frac{D}{V''} x_{3(D)} = \frac{\text{moles de (3) dans le distillat}}{V''} \\ 1 - \frac{D}{V} (1 - x_{3(D)}) = 1 - \frac{\text{moles de (1) dans le distillat}}{V''} \end{cases}$$

b) Section d'absorption -

Le débit vapeur n'est pas constant le long de cette section, nous avons vu qu'il était plus important dans le bas que dans le haut.

Dans le haut de la section au dernier plateau

$$V'_n = V'' = V_C$$

Dans le bas de la section au premier plateau

$$V'_I = V'_n + R_i' = V_C + R_i'$$

Ecrivons les bilans matière :

Bilan global :

$$V'_n + S = L'_1 + D$$

En particulier au plateau $a + 1$

$$V'_a + S = L'_{a+1} + D$$

Bilan du solvant :

$$V'_a y_{3a} = L'_{a+1} x_{3a+1} + D x_{3(D)} - S$$

Equation générale de la droite opératoire :

$$y_3 = \frac{(V'_a - D + S)}{V'_a} x_3 + \frac{D x_{3(D)} - S}{V'_a}$$

Ordonnées extrêmes des droites opératoires :

Comme le débit vapeur est différent entre le haut et le bas de la section, nous envisagerons deux droites possibles.

Dans le haut de la section où $V'_n = V_C = V''$

$$\text{pour } \begin{cases} x_3 = 0 & y = \frac{D x_{3(D)} - S}{V''} = \frac{\text{moles de (3) dans le résidu}}{V''} \\ x_3 = 1 & y = 1 - \frac{D}{V''} (1 - x_{3(D)}) = 1 - \frac{\text{moles de (1) dans le distillat}}{V''} \end{cases}$$

Dans le bas de la section où $V'_I = V'_n + Ri' = V'' + Ri'$

$$\text{pour } \begin{cases} x_3 = 0 & y = \frac{D x_{3(D)} - S}{V'' + Ri'} = \frac{\text{moles de (3) dans le résidu}}{V'' + Ri'} \\ x_3 = 1 & y = 1 - \frac{D}{V'' + Ri'} (1 - x_{3(D)}) = 1 - \frac{\text{moles de (1) dans le distillat}}{V'' + Ri'} \end{cases}$$

c) Section d'épuisement -

Là encore le flux vapeur n'est pas constant de haut en bas et de plus, il peut être très différent au niveau du plateau d'alimentation en binaire clef, situant le haut de la section d'épuisement et le bas de la section d'absorption. Au dernier plateau n d'épuisement :

$$V_n = V_{I'} - U_F \quad (U \text{ désignant la fraction de binaire clef vaporisée} -)$$

Au premier plateau

$$V_{(W)} = V_n + Ri$$

Bilan global au plateau a + 1

$$V_a = L_{a+1} - W$$

Bilan du solvant

$$V_a y_{3a} = L_{a+1} x_{3a+1} - W x_{3(W)}$$

Equation générale de la droite opératoire :

$$y_3 = \frac{L x_3}{V} - \frac{W x_{3(W)}}{V} = \frac{V+W}{V} x_3 - \frac{W x_{3(W)}}{V}$$

Comme dans le cas précédent, deux droites possibles.

Ordonnées extrêmes des droites opératoires -

Dans le haut de la section où $V_n = V_{I'} - U_F$

$$\text{pour } \begin{cases} x_3 = 0 & y = - \frac{W x_{3(W)}}{V_n} = - \frac{\text{moles de (3) dans le résidu}}{V_n} \\ x_3 = 1 & y = 1 + \frac{W(1-x_{3(W)})}{V_n} = 1 + \frac{\text{moles de (2) dans le résidu}}{V_n} \end{cases}$$

Dans le bas de la section où $V_{(W)} = V_n + Ri$

$$\text{pour } \begin{cases} x_3 = 0 & y = - \frac{W x_3(W)}{V_n + Ri} = - \frac{\text{moles de (3) dans le résidu}}{V_n + Ri} \\ x_3 = 1 & y = 1 + \frac{W(1-x_3(W))}{V_n + Ri} = 1 + \frac{\text{moles de (2) dans le résidu}}{V_n + Ri} \end{cases}$$

33. Application aux essais 2 et 9 -

Nous avons vu qu'il était possible selon l'importance du reflux interne, d'envisager pour chaque section absorption et épuisement deux droites opératoires différentes. C'est le cas particulier de l'essai n° 2 représenté figure n° 35. On trace tout d'abord en pointillés, les droites joignant les ordonnées extrêmes calculées comme précédemment.

Droite d'épuisement - Elle se trace en joignant le point x_{3I} représentant la composition du liquide au 1er plateau avec le point x_{3n} représentant la composition du liquide au dernier plateau. Le 1er point se trouve sur la droite dont les ordonnées extrêmes ont été calculées pour un flux vapeur $V_{(W)} = V_n + Ri$; le 2ème point à l'intersection de la courbe d'équilibre avec la droite dont les ordonnées ont été calculées pour un flux vapeur égal à V_n .

Droite d'absorption - Elle se définit d'une façon identique en joignant le point x_{3I} , situé sur la droite où $V'_I = V'_n + Ri'$ et x_{3n} , (point d'intersection de la courbe d'équilibre avec la droite où le flux vapeur $V'_n = V'' = V_C$).

Nous donnons figure n° 35 et n° 36 le détail de ces tracés. Pour l'essai n° 9 la faible valeur de Ri' nous a amenés à considérer 1 seule droite opératoire pour la zone d'absorption.

Voici les données numériques nécessaires au calcul des droites :

TABLEAU N° 15

	D	V	F	F_1	S	W.	$x_1(D)$	$x_3(W)$	Ri'	Ri
Essai										
n° 2	1	4	1,78	1,175	8,73	9,51	0,964	0,918	1,22	1,01
n° 9	1	4	1,73	1,07	4,51	5,24	0,973	0,860	0,05	0,49.

L'examen de ces figures montre que dès le 2ème plateau de la zone d'épuisement, le titre en solvant dans le liquide pour les plateaux suivants est extrêmement proche du titre $x_3(n)$ du dernier plateau de cette zone. De même à partir du premier plateau d'absorption le titre $x_3(I')$ est d'autant plus proche de $x_3(n')$ titre au dernier plateau que le reflux Ri' est plus faible

	Essai n° 2	Essai n° 9
x'_3	0,07	0,035

On peut en conclure d'une part que les segments des figures n° 32 et n° 33 doivent être non linéaires et que d'autre part, dans chaque zone il existe un certain nombre de plateaux où la teneur en solvant est peu différente.

On remarque également que pour une valeur déterminée de y_3 , l'abscisse du point situé sur la droite opératoire (zone d'épuisement) est inférieure à l'abscisse du point situé sur la courbe d'équilibre.

Inversement l'abscisse du point situé sur la droite opératoire (zone d'absorption) est supérieure à l'abscisse du point situé sur la courbe d'équilibre; autrement dit, le liquide descendant de plateau en plateau s'appauvrit en solvant dans la zone d'absorption jusqu'au plateau d'introduction du binaire clef et s'enrichit ensuite dans la zone d'épuisement jusqu'au bouilleur.

Pendant ce temps, l'évolution des titres en solvant dans la phase vapeur, suit à peu près parallèlement celle du solvant dans la phase liquide avec, l'un comme l'autre, un minimal au dernier plateau d'épuisement. Cette méthode n'est évidemment pas suffisamment précise pour déterminer le nombre d'étages théoriques de la colonne mais elle est extrêmement précise pour "visualiser" les variations de titres en solvant du haut en bas. On notera que la méthode originale de Bénédic et Rubin [7] reprise par Paris [22] faisant abstraction des reflux internes. C'est assez exact dans la condition bien particulière où le binaire clef est introduit vaporisé et où on peut admettre que les flux vapeur sont constants tout au long de chaque section ; mais elle conduit à des erreurs notables dans le cas général tel que l'essai n° 2.

4. Méthode graphique en diagramme ternaire.

41. Rappel de la méthode.

La représentation en diagramme triangulaire du mécanisme de la rectification extractive exige la connaissance des courbes équititres y_1 et $y_2 = f(x_1, x_2, x_3)$ que nous avons étudiées dans le chapitre 2 et qui sont représentées sur les figures n° 18 et 19. La méthode dont les principes essentiels ont été dégagés par Bénédic et Rubin [7] utilise la propriété classique des points d'addition. Le point représentatif du mélange de 2 phases ternaires est aligné avec les points représentant ces deux phases. Sa position, sur le segment reliant ces 2 points, est définie par la règle des moments. Les paramètres sur lesquels on doit être fixé sont : les flux molaires L, V, S, F et les titres molaires x_D, x_W, x_S, x_F .

Dans le tronçon d'épuisement. Le bilan matière s'écrit d'une façon générale :

$$W + V = L$$

En particulier pour le 1er plateau :

$$W + V_{(W)} = L(I)$$

Sur le diagramme le point $X_{(I)}$ représentant la composition du liquide tombant du 1er plateau, se trouve sur le segment $X_{(W)}$ et $Y_{(W)}$ représentant la composition du liquide au bouilleur et celle de sa vapeur qui lui est en équilibre. Sa position est régie par l'équation :

$$W X_{(W)} + V Y_{(W)} = L_{(I)} X_{(I)}$$

En particulier pour le constituant 3 par exemple :

$$W x_3(W) + V y_3(W) = L_{(I)} x_3(I)$$

La valeur $x_3(I)$ calculée détermine la position du point $X_{(I)}$ et sa composition; ce point partage le segment $X_W Y_W$ dans le rapport :

$$\frac{X_{(W)} X_{(I)}}{X_{(I)} Y_{(W)}} = \frac{V}{W}$$

On déduit ensuite $Y_{(I)}$ sur les courbes équititres puis on calcule le point suivant $X_{(II)}$ avec $X_{(W)}$ comme pôle fixe, en prenant l'équation générale pour le plateau $a + 1$

$$W x_{(W)} + V_{(a)} y_{(a)} = L_{(a+1)} x_{(a+1)}$$

Finalement, la dernière valeur X_n est celle où, continuant les calculs on obtient des valeurs constantes pour les points suivants.

Dans le tronçon d'absorption -

Le bilan matière s'établit ainsi :

$$V_{(n)} + S = L_{(I)} + D$$

ou $L_{(I)} = V_{(n)} + (S - D) .$

On peut donc admettre que le liquide $L_{(I)}$ se répartit en vapeur $V_{(n)}$ et en un liquide virtuel $(S - D)$; la composition de ce liquide virtuel définira le point H de convergence du faisceau des

droites opératoires de ce tronçon. Ce point se trouve en dehors du diagramme triangulaire :

$$x_1 (S-D) = \frac{S x_1(S) - D x_1(D)}{S - D}$$

$$x_2 (S-D) = \frac{S x_2(S) - D x_2(D)}{S - D}$$

$$x_3 (S-D) = \frac{S x_3(S) - D x_3(D)}{S - D}$$

Ces équations peuvent se simplifier dans les cas

$$x_3(D) , x_1(S) , x_2(S) = 0.$$

Sur le diagramme le point $X_{(I')}$ représente la composition du liquide tombant du plateau (I') . Il se trouve sur le segment $H Y_{(n)}$; sa position découle du bilan

$$V_{(n)} y_{(n)} + S x_{(S)} = L_{(I')} x_{(I')} + D x_{(D)}$$

En particulier pour le composant 2 au plateau (I')

$$x_{2(I')} = \frac{V_{(n)} y_{2(n)} + S x_{2(S)} - x_{2(D)}}{L_{(I')}}.$$

Le point $X_{(I')}$ étant défini, on en déduit $Y_{(I')}$ sur les courbes équititres et on passe ainsi de plateau en plateau jusqu'au plateau (n')

Dans le tronçon de récupération - Le point de convergence est $Y_{(n'')}$ ou $X_{(D)}$ du distillat, défini par sa composition.

Le bilan matière s'écrit :

$$V_{(n')} = L_{(I'')} + D .$$

Pour un constituant :

$$V_{(n')} y_{(n')} = L_{(1'')} x_{(1'')} + D x_{(D)}$$

$$x_{(1'')} = \frac{V_{(n')} y_{(n')} - D x_{(D)}}{L_{(1'')}}$$

Et comme dans cette section V et L sont constants

$$x_{(1'')} = \frac{V y_{(n')} - D x_{(D)}}{V - D}$$

Applicable pour un constituant quelconque, $x_{(1'')}$ étant ainsi défini, on passe au plateau suivant .

42. Application aux essais n° 2,5,9,10 -

Les figures n° 37, 38,39,40 illustrent tous calculs faits le chemin de la rectification extractive en diagramme ternaire des essais n° 2-5-9-10. Ce chemin a été construit à partir d'un triangle rectangle où, sur les côtés perpendiculaires figurent, en abscisses les titres molaires x_2 , y_2 et en ordonnées les titres molaires x_3 , y_3 ; les titres x_1 et y_1 se déduisent des 2 autres.

$$x_1 = 1 - (x_2 + x_3)$$

$$y_1 = 1 - (y_2 + y_3)$$

Pour plus de clarté on a dilaté l'échelle des abscisses. C'est certainement de tous les diagrammes que nous avons vus le plus complet et le plus parlant , où l'on peut suivre l'évolution des couples des 3 grandeurs x_1 , y_1 , x_2 , y_2 , x_3 , y_3 . En particulier pour les essais n° 9 et 10, on remarque nettement le titre en solvant dans les phases liquides et vapeur diminuant progressivement dans la zone d'épuisement pour avoir un minimum au plateau d'introduction du binaire, augmentant ensuite jusqu'au plateau d'introduction du solvant, pour décroître enfin très rapidement dans la zone de récupération. Du fait de sa faible volatilité le titre en solvant dans la phase vapeur reste remarquablement peu important tout au long de la colonne.

5. Méthode graphique en diagramme binaire clef.

51. Tracé du diagramme.

On a remarqué dans les paragraphes précédents la discontinuité des titres en solvant x_3 entre le bas de la zone d'absorption (plateau I') et le haut de la zone d'épuisement (plateau n). La courbe d'équilibre $U_1 = f(\mathcal{E}_1)$ du binaire clef en faisant abstraction du solvant, comprendra donc 2 segments qui ne se rejoindront pas au niveau de la droite d'alimentation du binaire.

1ère méthode. A partir de l'étude faite sur l'évolution des titres en solvant dans le pseudo-binaire, il est facile, pour chaque section active de la colonne extractive de calculer x_1 et x_2 en fonction de x_3 pour différents $\mathcal{E}_1$ que l'on se donne.

En effet :

$$x_1 = \frac{1 - x_3}{\mathcal{E}_1}$$

$$x_2 = 1 - (x_3 + x_1) \quad .$$

On en déduit sur les diagrammes équititres y_1 et y_2 en équilibre avec x_1 , x_2 , x_3 et on calcule :

$$U_1 = \frac{y_1}{y_1 + y_2}$$

ainsi pour l'essai n° 9 d'après la figure n° 26 :

dans la zone d'absorption ,

x_3 varie de 0,68 à 0,65 soit un chiffre moyen de 0,67 ; on calculera donc $U_1 = f(\mathcal{E}_1)$ pour $x_3 = 0,67$ entre $\mathcal{E}_1 = 0,62$ et $\mathcal{E}_1 = 1$.

dans la zone d'épuisement ,

x_3 varie de 0,52 à 0,62 ; on calculera $U_1 = f(\mathcal{E}_1)$ pour $x_3 = 0,52$ entre $\mathcal{E}_1 = 0,60$ et $\mathcal{E}_1 = 0,30$ titre approximatif du premier plateau d'épuisement et $U_1 = f(\mathcal{E}_1)$ pour $x_3 = 0,62$ entre

$$\phi_1 = 0,30 \text{ et } \psi_1 = 0.$$

On établira ainsi la courbe de la figure n° 31.

2ème méthode -

Elle consiste à reprendre point par point les valeurs X et Y du diagramme triangulaire de la figure n° 39 et d'en calculer ϕ_1 tel que :

$$\phi_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2}$$

puis les valeurs correspondantes U_1 telles que :

$$U_1 = \frac{y_1}{y_1 + y_2}$$

Sur la figure n° 41 sont représentés par des croix les points calculés par la 1ère méthode et par des ronds les points calculés par la seconde. On peut se rendre compte que les 2 méthodes conduisent à des résultats sensiblement identiques.

La courbe d'équilibre étant ainsi définie et avant d'entreprendre le tracé des droites opératoires, il serait bon de regarder dans le détail ce qui se passe dans la zone de récupération. Cette section, ne présentant pas apparemment de difficultés, est en effet rarement étudiée.

52. Fractionnement indésirable dans la zone de récupération.

Dans cette zone, en principe, se fait la séparation d'un binaire constitué de solvant (3) de faible volatilité d'une part et de corps (1) de plus grande volatilité d'autre part. Deux ou trois plateaux sont en général suffisants pour assurer cette séparation. Au distillat, si le solvant est en quantité souvent négligeable, on trouve dans certains cas du corps (2) dans des proportions, sinon importantes, du moins appréciables. C'est précisément ce que nous avons constaté au cours de tous nos différents essais où le pourcentage molaire en tétrachlorure de carbone (corps 2) varie de 2 à 3 % dans le distillat.

On se propose sur un exemple précis (essai n° 9) de suivre l'évolution de φ_2 à partir de l'analyse du distillat qu'on rappelle ci-dessous :

$$x_1 = 0,973$$

$$x_2 = 0,022$$

$$x_3 = 0,005$$

On posera donc :

$$\varphi_{2(D)} = \frac{x_2}{x_1 + x_2} \neq 0,022.$$

La figure n° 42 présente l'extrémité des courbes d'équilibre pour φ_1 et $U_1 > 0,90$ ou plus exactement pour φ_2 et $U_2 < 0,10$.

La courbe supérieure du binaire clef a été tracée avec $x_3 = 0,67$ comme paramètre dans la phase ternaire. La courbe d'équilibre inférieure représente le fuseau azéotropique du binaire acétone, tétrachlorure de carbone donc pour $x_3 = 0$.

Au 1er plateau de récupération, on l'a démontré à plusieurs reprises, la quantité de solvant même dans la phase liquide est faible; A partir du 2ème plateau elle devient négligeable. C'est donc l'équilibre du binaire clef en absence de solvant qu'il faut considérer, équilibre dont la volatilité est inversée puisque le titre en acétone est supérieur à la valeur correspondant à l'azéotrope.

Pratiquement la zone de récupération comprend environ 2 plateaux théoriques (60 cm de garnissage). A partir de $\varphi_{2(D)}$ situé sur la diagonale du carré, on tracera : la droite opératoire relative à cette zone de récupération de pente $J'' = \frac{R}{R+1}$ puis les 2 marches représentant les 2 plateaux théoriques entre la droite opératoire et la courbe d'équilibre. L'abscisse du point O ($\varphi_{2(I)}$) représente le titre du constituant (2) au 1er plateau de la zone de récupération. Il est en équilibre avec les 2 courbes de vapeur. On remarquera, et

c'est général dans le cas d'une rupture azéotropique similaire ou d'inversion de volatilité relative, que

$$\phi_2(I'') < \phi_2(D)$$

Contrairement au but même poursuivi par la distillation, la phase vapeur comme la phase liquide, s'enrichissent en constituant (2) dans la zone de récupération. On tend à nouveau vers le point azéotropique. En agrandissant la figure autour du point O, on remarque beaucoup mieux les phénomènes expliqués ci-dessus.

On peut en tirer la conclusion suivante :

Dans la zone de récupération, l'enrichissement indésirable en corps (2) sera d'autant plus important que cette zone comprendra plus de plateaux et que la volatilité relative de l'azéotrope et du constituant (1) sera plus grande.

Cet effet est négligeable dans le système étudié ici, mais il convient d'attirer l'attention sur ce phénomène perturbateur général qui pourrait prendre de l'importance dans d'autres applications.

53. Equations des droites opératoires.

On envisagera deux cas principaux :

Cas général - le solvant est introduit pur

Cas particulier - le solvant est souillé et contient du corps 2.

On établira les bilans partiels relatifs aux seuls constituants du binaire clef dont les flux seront représentés par $\bar{D}$, $\bar{L}$, $\bar{V}$, $\bar{W}$ sans indice pour la zone d'épuisement, avec l'indice (') pour la zone d'absorption.

531. Le solvant est introduit pur :

a) Zone d'absorption -

Le bilan global de matière s'écrit :

$$\bar{V}' = \bar{L}' + \bar{D} \quad (1)$$

ou en négligeant le constituant (3) dans le distillat

$$\bar{L}' = \bar{V}' - D \quad (\bar{D} = D) .$$

Pour le 1er constituant l'équation (1) devient

$$\bar{V}' U_1 = \bar{L}' \mathcal{E}_1 + D \mathcal{E}_{1(D)} \quad (2)$$

d'où

$$U_1 = \frac{\bar{L}' \mathcal{E}_1}{\bar{V}'} + \frac{D \mathcal{E}_{1(D)}}{\bar{V}'} \quad (3)$$

Si on considère la vapeur totale circulant dans la zone d'absorption, on peut écrire :

$$\bar{V}' = V' (1 - y_3') \quad (4)$$

y_3' étant le titre du constituant 3 dans la phase vapeur. Or on a vu sur les diagrammes ternaires que, dans cette zone, y_3' était très voisin d'une constante, d'où

$$\bar{V}' = k' V' \quad \text{avec } k' = 1 - y_3' \neq \text{constant.}$$

On s'est d'autre part, longuement attardé sur l'évolution de V' qui est différent entre le haut et le bas de cette section, en particulier :

au plateau n' $V'_{n'} = \frac{R + D}{D} = R + 1$ pour $D = 1$

au plateau I' $V'_{I'} = R + 1 + Ri'$

Comme $Ri' = 0$ au plateau n', on définira un reflux interne Ri'^* fonction linéaire, non pas de la hauteur de la section, mais de $\mathcal{E}_1$, du titre en acétone dans le binaire clef. Nous prendrons $\mathcal{E}_1$ variant entre les valeurs $\mathcal{E}_{1(D)}$ ou $Ri' = 0$ et $\mathcal{E}_{1(F)}$ titre de l'alimentation tel que :

$$Ri'^* = Ri' \frac{(\mathcal{E}_{1(D)} - \mathcal{E}_1)}{\mathcal{E}_{1(D)} - \mathcal{E}_{1(F)}} \quad (5)$$

On aura donc d'une façon générale :

$$V' \left(\begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1 \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix} \right) = R + 1 + Ri'^{\mathbb{K}}$$

L'égalité (4) devient :

$$\bar{V}' \left(\begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1 \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix} \right) = k' (R + 1 + Ri'^{\mathbb{K}}) .$$

et :

$$\bar{L}' \left(\begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1 \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix} \right) = \bar{V}' - D = k' (R+1 + Ri'^{\mathbb{K}}) - 1$$

D'après l'équation (3) on peut ainsi définir une courbe opératoire U' telle que :

$$U' = \begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1 \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix} + \frac{(\begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1(D) \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix}) - \begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1 \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix}}{k' (R+1+Ri'^{\mathbb{K}})} \quad (6)$$

ou

$$U' = \left(1 - \frac{1}{k' (R+1+Ri'^{\mathbb{K}})} \right) \begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1 \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix} + \frac{\begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1(D) \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix}}{k' (R+1+Ri'^{\mathbb{K}})}$$

En donnant certaines valeurs à $\begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1 \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix}$ on en déduira d'après l'équation (5) $Ri'^{\mathbb{K}}$ qui, introduit dans l'équation (6) déterminera l'ordonnée U' de la courbe opératoire.

En particulier pour $\begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1 \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1(D) \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix}$ d'après l'équation (5) $Ri'^{\mathbb{K}} = 0$ et $U' = \begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1(D) \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix}$. La courbe opératoire passera donc par le point d'ordonnée $U' = \begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1(D) \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix}$ situé sur la diagonale du carré.

Dans le cas particulier où le reflux interne est petit devant R , ses variations sont négligeables et la courbe opératoire est peu différente d'une droite donnée par l'équation habituelle :

$$U' = J' \begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1 \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix} + (1 - J') \begin{smallmatrix} \mathcal{C}_1(D) \\ \mathcal{C}_1 \end{smallmatrix}$$

où J' est la pente de la droite de valeur :

$$J' = 1 - \frac{1}{k' (R+1+Ri')}$$

b) Zone d'épuisement -

En écrivant de même les bilans de matière dans la zone d'épuisement :

$$\bar{V} = \bar{L} - \bar{W} \quad (7)$$

et pour le constituant (1)

$$\bar{V} U_1 = \bar{L} \mathcal{E}_1 - \bar{W} \mathcal{E}_{1(W)} \quad (8)$$

et en posant :

$$\bar{V} = V (1 - y_3) + k V \quad (9)$$

on obtiendra l'équation d'une courbe opératoire U telle que :

$$U = J \mathcal{E}_1 + (1 - J) \mathcal{E}_{1(W)} \quad (11)$$

avec :

$$J = 1 + \frac{\bar{W}}{k(\bar{V}_n + Ri^{\infty})}$$

et

$$Ri^{\infty} = Ri \left(\frac{\mathcal{E}_{1F} - \mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_{1F} - \mathcal{E}_{1W}} \right) \quad (10)$$

J est constant et la courbe opératoire est une droite, dans le cas particulier où le reflux interne Ri est nul, ou tout au moins négligeable devant R .

532. avec un solvant souillé -

(Il contient du corps 2) - C'est un cas assez général dans l'industrie et c'est le cas réel de toutes nos manipulations, l'efficacité de la 2ème colonne n'étant pas parfaite.

On considèrera alors la colonne comme pourvue d'une alimentation B du corps pur (2) au niveau du plateau n' d'introduction du solvant (fig.n° 43).

On étudiera ici le seul cas où B est introduit liquide.

a) Zone d'absorption -

Le bilan matière s'écrit d'une manière générale :

$$B + \bar{V}' = \bar{L}' + \bar{D}$$

ou $\bar{V}' = \bar{L}' + \bar{D} - B$ (12)

Posons $\bar{D} = D$

Pour le constituant 1 l'équation (12) s'écrit :

$$\bar{V}' U_1' = \bar{L}' \phi_1 + D \phi_1(D)$$

$$U_1' = \frac{\bar{L}' \phi_1}{\bar{V}'} + D \frac{\phi_1(D)}{\bar{V}'} \quad (13)$$

Au paragraphe 531 nous avons vu que :

$$\bar{V}' = kV' = (1-y_3) V'$$

Donc d'après l'équation (12)

$$\bar{L}' = kV' + B - D$$

$$\text{et } U_1' = \frac{(k'V' + B) \phi_1}{k'V'} + D \frac{(\phi_1(D) - \phi_1)}{k'V'}$$

La courbe opératoire de la zone d'absorption passera donc par un point P de coordonnées :

$$\phi_P = \phi_1(D)$$

$$U_P = \left(1 + \frac{B}{k'V'}\right) \phi_1(D)$$

Comme d'une façon générale :

$$V' = R + 1 + Ri'^{\infty} \quad \text{et que pour}$$

$$\phi_1 = \phi_1(D) \quad Ri'^{\infty} = 0$$

$$U_P = \left[1 + \frac{B}{k'(R+1)}\right] \phi_1(D) \quad (14)$$

L'équation générale de la courbe opératoire devient :

$$U' = \left[1 + \frac{B-1}{k'(R+1+Ri'_{\infty})} \right] \frac{1}{\ell_1} + \frac{1(D)}{k'(R+1+Ri'_{\infty})} \quad (15)$$

Posons :

$$J' = 1 + \frac{B-1}{k(R+1+Ri'_{\infty})}$$

Dans le cas particulier où le reflux interne Ri' est petit R (ses variations sont négligeables), la courbe opératoire est une droite de pente J' , constante (passant par le point P)

b) Zone d'épuisement - L'équation de la courbe opératoire est la même que celle traitée dans le cas général, au paragraphe précédent.

54. Application à un exemple de la littérature : le solvant est introduit pur

Aucune de nos manipulations expérimentales n'ayant été effectuée avec introduction de solvant pur, nous avons dû faire appel à une série de résultats expérimentaux d'un autre auteur, pour illustrer notre méthode de calcul présentée au paragraphe 531 du chapitre 4.

Nous avons choisi les valeurs données par Paris [22] pour "la détermination graphique du nombre de plateaux d'une colonne extractive, par la méthode de Ponchon Savarit modifiée". Cette rectification porte sur la séparation d'un binaire clef comprenant : de l'isobutane (constituant 1) et du butène (constituant 2), en présence d'un solvant S.

On pourra ainsi comparer la valeur des 2 méthodes.

Voici les données matérielles du problème ; les débits ont été ramenés à une mole de distillat.

$$\begin{aligned}
 R &= 2,7 & \phi_{1(D)} &= 0,95 \\
 Ri' &= 0,95 & \phi_{1(F)} &= 0,60 \\
 Ri &= 1,83 & \phi_{1(W)} &= 0,075 \\
 F &= 1,67 & y_3 &= 0,02 \\
 \alpha &= 1 & k = k' = 1 - y_3 &= 0,98 \\
 \bar{W} &= 0,67
 \end{aligned}$$

Dans le tableau n° 16 on résume les calculs des coordonnées des points ayant servi à tracer les courbes opératoires. Ils ont été obtenus en introduisant les chiffres ci-dessus dans les équations (5) (6) (10) (11) :

TABLEAU N° 16

ϕ_1	0,95	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
Ri^{I}	0	0,135	0,407	0,678	0,950					
U'	0,95	0,913	0,835	0,758	0,676					
Ri^{II}					0	0,348	0,697	1,045	1,394	1,742
U					0,720	0,587	0,461	0,337	0,220	0,104

La figure n° 44 représente la courbe d'équilibre reprise sur un diagramme de l'auteur et les courbes opératoires dont les coordonnées des différents points sont données dans le tableau précédent. Le tracé des gradins représentant les plateaux théoriques s'est fait selon la méthode habituelle en partant du titre $\phi_{1(W)}$ du résidu. Pour la zone d'épuisement on relève : 11 plateaux théoriques Pour la zone d'absorption on relève : 13 plateaux théoriques Soit, au total : 24 plateaux théoriques.

Par la méthode de Ponchon Savarit modifiée, Paris avait trouvé :

13 plateaux "utiles" pour la zone d'épuisement ,

12 plateaux "utiles" pour la zone d'absorption,

Soit, au total : 25 plateaux "utiles". L'auteur désigne par plateaux "utiles" ceux où la teneur en solvant x_3 est sensiblement constante abstraction faite du reflux interne. Et il ajoute : " entre le plateau utile I et le bouilleur, il existe quelques plateaux sur lesquels les titres passent de x_n aux valeurs x_w pour tous les constituants. Ces plateaux échappent à l'application du calcul".

On peut constater que l'application de notre méthode conduit à des résultats très voisins.

Pour Paris, la méthode de Mac Cabe et Thiele est inapplicable si on ne tient pas compte du bilan enthalpique. Il l'a facilement démontré, quand, reprenant la même courbe d'équilibre, il a tracé une seule droite opératoire rectiligne de pente égale à :

$$\frac{R_{\text{moy}}}{R_{\text{moy}} + 1}$$

pour laquelle R moyen est égal à la moyenne arithmétique des valeurs extrêmes du reflux du tronçon d'absorption:

$$R_{\text{moy}} = \frac{R + (R + R_i')}{2}$$

D'après les données précédentes :

$$R_{\text{moy}} = \frac{2,70 + (2,70 + 0,95)}{2} = 3,175$$

Dans ces conditions, l'auteur avait trouvé 14,7 plateaux pour la zone d'absorption et 17 plateaux pour la zone d'épuisement ; soit, au total : près de 32 plateaux. Ceci, évidemment, est loin des résultats obtenus par les 2 méthodes que nous avons comparées.

55. Application du diagramme de Mac Cabe et Thiele à l'essai n° 9 avec solvant souillé -

551. Bilan de matière corrigé -

Lors de l'établissement de nos bilans globaux et partiels, nous n'avons jamais fait intervenir cette introduction parasite B du corps (2) avec le solvant au niveau du plateau n'. Nous avons de même admis que le binaire d'alimentation ne contenait pas de solvant. Nous avons posé :

$$S = D x_3(D) + W x_3(W)$$

$$F_1 = D x_1(D) + W x_1(W)$$

$$F_2 = D x_2(D) + W x_2(W)$$

$$F = F_1 + F_2 .$$

Tenons compte, maintenant, des compositions réelles des alimentations S et F ; Posons :

$$S^{\Sigma} = S_p + B$$

où S_p est le débit molaire du constituant (3) considéré pur et B le débit molaire du constituant (2)

- [On négligera la présence du corps (1)]

S^{Σ} représente le débit molaire de solvant souillé.

- S^{Σ} , S_p et B sont ramenés à une mole de distillat.

Posons de même :

$$F^{\Sigma} = F_1 + (F_2 - B) + F_3$$

ou $F^{\Sigma} = (F - B) + F_3$ avec $F = F_1 + F_2$ (hypothèse primitive)

B et F_3 seront déterminés grâce à la mesure des titres molaires du mélange F^{Σ} :

x_{1F} , x_{2F} , x_{3F} et la connaissance du débit F_1 .

On peut alors aisément en déduire par un bilan matière en 1ère approximation le titre réel de solvant $x_{3n'}$, soit :

$$x_{3n'} \text{ corrigé} = \frac{S_p}{R + S_p + B} = \frac{S_p}{R + S^{\Sigma}}$$

La ligne 4 du tableau n° 17 donne les valeurs $(x_{3n'})_{\text{corrigé}}$ calculées pour chacun des 10 essais et la ligne 3 les valeurs de $x_{3n'}$ adoptées précédemment en considérant que tout le solvant est introduit pur et en négligeant B tel que :

$$x_{3n'} = \frac{S}{R + S}$$

On constate que la concentration en corps (3) varie de 3 % au maximum dans les 2 cas ; ce qui revient à dire que les constructions des diagrammes ternaires (fig. n° 37-38-39-40), les courbes d'équilibre du pseudo-binaire (fig. N° 35-36) restent valables.

Les débits S^{Σ} et S étant comparables, les reflux internes R_i' calculés également en 1ère hypothèse seront conservés.

TABLEAU N° 17

N° d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S	7,09	8,73	7,95	7,38	4,06	5,00	4,12	4,42	4,51	5,85
S^{Σ}	7,13	9,18	8,12	7,51	4,15	5,27	4,35	4,49	4,54	5,91
$\frac{S}{R + S}$	0,702	0,744	0,726	0,711	0,576	0,625	0,578	0,595	0,600	0,661
$\frac{S_p}{R+S_p+B}$	0,684	0,726	0,704	0,696	0,559	0,609	0,562	0,583	0,592	0,646

552. Diagramme de Mac Cabe et Thiele.

Application à l'essai n° 9 - Le solvant n'est pas introduit pur.

Au paragraphe 51 nous avons calculé la courbe d'équilibre relative à cet essai et nous l'avons reproduite sur la figure n° 41. Les données matérielles nécessaires au calcul des courbes opératoires sont exposées dans le tableau n° 18.

TABLEAU N° 18

R	=	3
Ri'	=	0,05
Ri	=	0,49
V _I)	=	R + 1 + Ri' = 4,05
W	=	5,24
x _{1W}	=	0,019
x _{2W}	=	0,120
$\bar{W}$	=	W (x _{1W} + x _{2W}) = 0,728
$\frac{x_{1W}}{x_{1W} + x_{2W}}$	=	0,136
F ₁	=	1,07
F ₂	=	0,66
x _{1F}	=	0,6305
x _{2F}	=	0,3225
$\frac{x_{1F}}{x_{1F} + x_{2F}}$	=	0,661
x _{1D}	=	0,973
x _{2D}	=	0,022
$\frac{x_{1D}}{x_{1D} + x_{2D}}$	=	0,9775
k'	=	1 - y' ₃ = 0,86
k	=	1 - y ₃ = 0,87
B	=	0,113

Courbe d'absorption -

$Ri' = 0,05$ est petit devant $R = 3$.

La courbe opératoire sera une droite de pente.

$$J' = 1 + \frac{B - 1}{k'(R+1+Ri')} \quad \text{-- équation (16) parag.532.}$$

$$= 1 - \frac{0,887}{0,86 \times 4,05} = 0,746$$

Elle passera par le point P de coordonnées

$$\phi_P = \phi_{1(D)} = 0,9775$$

$$U_P = \left(1 + \frac{B}{k'(R+1)}\right) \phi_{1(D)} = 0,990$$

Courbe d'épuisement -

Rappelons l'équation de cette courbe (11, paragraphe 531) :

$$U = \left(1 + \frac{\bar{W}}{k'(V_n + Ri^{\infty})}\right) \phi_1 - \frac{\bar{W}}{k'(V_n + Ri^{\infty})} \phi_{1(W)}$$

avec $Ri^{\infty} = f(\phi_1)$ suivant l'équation 10 du paragraphe 531

$$Ri^{\infty} = Ri \frac{(\phi_{1(F)} - \phi_1)}{(\phi_{1(F)} - \phi_{1(W)})}$$

Le tableau n° 19 résume le calcul des coordonnées de la courbe.

TABLEAU N° 19

Calcul des coordonnées de la courbe d'épuisement.

ϕ_1	0,66	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20
Ri^{∞}	0	0,057	0,150	0,243	0,336	0,430
U	0,794	0,720	0,600	0,475	0,350	0,235

Sur la figure n° 41 sont tracées les courbes opératoires et les plateaux théoriques relatifs aux 2 zones ; on relève un peu moins de 4 plateaux pour la zone d'épuisement et un peu plus de 4 plateaux pour la zone d'absorption, soit 8 plateaux pour les parties extractives. Il faut ajouter les 2 plateaux de la section de récupération, soit au total : 10 étages théoriques, bouilleur compris.

Comme l'a fait justement remarquer Paris "quelques plateaux doivent échapper au calcul" entre bouilleur et 1er plateau. En distillation binaire, (acétone tétrachlorure de carbone) on avait estimé que tout le garnissage était équivalent à 10 plateaux théoriques, soit un H-E-T-P de 26 cm pour une vitesse vapeur fût vide de 27 cm/s et un reflux $\frac{R}{D}$ variant de 3 à 9.

o

o o

CONCLUSION.

Pour interpréter les résultats des 10 essais, nous avons utilisé parallèlement les trois principales méthodes de calcul graphique, à savoir :

- les calculs sur diagramme pseudo-binaire selon Bénédic et Rubin, sur diagramme triangulaire et sur un diagramme binaire clef (dérivé de Mac Cabe et Thiele).

Chacune des méthodes nous a conduits à approfondir l'étude des phénomènes secondaires souvent négligés et à en tirer des conclusions de grande importance pratique.

- Par exemple à propos du diagramme pseudo-binaire, nous avons montré l'importance du reflux interne et son influence sur le titre en solvant dans la colonne.

- L'étude du diagramme binaire-clef nous a permis de comprendre un phénomène à priori curieux : contrairement aux zones d'absorption et d'épuisement, la zone de récupération ne doit pas comporter un garnissage de grande efficacité, si on ne veut pas perdre, dans le cas d'inversion de volatilité, le bénéfice obtenu dans les zones de distillation extractive.

Une autre conclusion de notre étude concerne la pureté du solvant introduit en tête de colonne : la teneur en impureté lourde (corps 2) dans le distillat (corps 1) dépend essentiellement de la teneur en lourd dans le solvant et donc de la qualité de la séparation effectuée dans la 2ème colonne. Dans la majorité de nos essais cette séparation n'était pas excellente. On retrouvait du corps 2 dans le résidu et du corps 3 dans le distillat. Si le garnissage d'anneaux serpentins est efficace dans la zone d'épuisement de la colonne de rectification où les débits de liquide sont très importants, par contre, ce garnissage est en général de faible efficacité dans la zone d'absorption.

Ceci est dû aux faibles vitesses de vapeur obtenues malgré des taux de reflux appréciables. On aurait donc intérêt à réduire le diamètre de fût de colonne dans la zone d'enrichissement et mieux, de garnir cette zone avec des anneaux de plus grande surface spécifique et partant moins poreux.

Nous terminerons cet exposé par quelques remarques :

- Les objectifs d'ordre technologique que l'on s'était fixés, n'ont pas tous été atteints, en particulier le problème des pompes en verre n'a pas reçu de solution ; les éléments "standard" de fût de colonne sont mal adaptés à l'étude de l'évolution des températures. A notre avis, le fût devrait comprendre une série d'éléments sans rétrécissement d'une longueur maximale de 75 cm. Sur chaque élément 2 tubulures $\varnothing$ 25 mm seraient alors soudées. Disposées ainsi tous les 50 cm, ces tubulures recevraient éventuellement des gaines thermométriques.
- Le système de rétrogradation alternatif n'est pas non plus sans reproche. Si ce système permet des mesures de débit du distillat précises, il amène par contre une discontinuité de la phase liquide en reflux et un déséquilibre momentané de la colonne. On y remédie partiellement en augmentant la fréquence du cycle de rétrogradation.

Enfin, le binaire à séparer que nous avons choisi ne présentait pas un point azéotropique favorable à notre étude. Avec un mélange ayant un point azéotropique plus franc, pour un titre x_A proche de 0,50, les résultats obtenus seraient certainement plus riches en enseignement.

A - Description du poste d'étude des pertes de charge dans les garnissages.

La colonne est une tour cylindrique en verre Pyrex de 3 m. de hauteur et de 100 mm de diamètre. A sa partie inférieure, un étrangement bloque une grille supportant le garnissage. Cette grille de grande porosité (0,76) est constituée de lames d'acier inoxydable de 1 mm d'épaisseur maintenues verticalement.

A sa partie supérieure un distributeur circulaire fixe, percé de trous de 1 mm de diamètre arrose uniformément le garnissage.

L'air provenant d'un compresseur est introduit à 400 mm en dessous de la grille par un té de 100 mm de diamètre également en verre Pyrex.

Le liquide ayant traversé le garnissage est évacué à la base de la colonne par un siphon desamorcé maintenant une garde d'eau suffisante pour empêcher l'air de s'échapper.

Le circuit d'air. L'air est fourni par un compresseur volumétrique Roots (CP). Une soupape de sécurité tarée (SS) limite la pression au refoulement à 600 gr/cm². Entre le compresseur et la colonne sont disposés un saturateur (ST) et un dévésiculeur (DV). A la sortie du compresseur, l'air dont la température s'est élevée de 30 à 40°C, entre à la base d'un échangeur où circule de l'eau à contre courant. Il est constitué d'un tube d'acier de 1 m de haut et de 150 mm de diamètre. Au contact de l'eau, admise en pluie dans le haut de l'échangeur, l'air se refroidit et se sature en vapeur. Sa température peut être réglée en admettant par une vanne une quantité plus ou moins grande d'eau à l'entrée au saturateur. Quittant le saturateur par le haut, l'air entre à la base d'une colonne identique à la première, ou dévésiculeur, garni du grillage plastifié. Son rôle est de retenir les gouttelettes d'eau entraînées. A la sortie du dévésiculeur on a pu

constater par un psychromètre que l'air est saturé à plus de 90 % d'humidité.

Les appareils de mesures.

1°) Mesure des débits d'air -

Jusqu'à 300 l/mn on a employé un compteur volumétrique (CV) type compteur à gaz. Le débit d'air admis dans la colonne est réglé par la vanne (V_0) on note la température T_0 à l'entrée au compteur. Au-dessus de 300 l/mn, le compteur est mis hors circuit et les débits d'air sont mesurés au moyen d'un diaphragme construit selon la norme AFNOR : NF - X 10 - 101 . Il a été tourné dans une tôle d'acier inoxydable de 3 mm d'épaisseur ; son diamètre de perçage est de 24,2 mm. Il est inséré entre deux brides d'une tuyauterie en acier galvanisé de 53 mm de diamètre intérieur. Pour respecter la norme justifiée pour des régimes établis, le collecteur ne comprend de part et d'autre du diaphragme aucune singularité à moins de 20 diamètres de tuyauterie à l'amont, et à moins de 10 diamètres à l'aval.

La pression effective (P_1) à l'amont de l'organe déprimogène a été maintenue constante et égale à 160 mm Hg en intervenant sur une vanne de mise à l'atmosphère (MA) située au refoulement du compresseur. Le débit d'air admis dans la colonne est réglé par la vanne (V_1) . La différence de pression (ΔP_1) entre l'amont et l'aval du diaphragme est lue sur un manomètre à eau. On note également les températures de l'air T_1 à l'amont de la mesure de débit et T_2 à l'entrée de la colonne.

2°) Mesure des débits d'eau -

Elle se fait à l'aide de 2 rotamètres étalonnés pour de l'eau à 20°C; on relève la température T_3 de l'eau à la sortie de la colonne.

3°) Mesure de la perte de charge dans le garnissage -

Deux tubes de Prandlt disposés verticalement, l'un à 200 mm en dessous du garnissage, l'autre à 200 mm au-dessus, mesurent, par l'intermédiaire d'un manomètre différentiel à eau, la perte de charge ΔP_2 à travers le garnissage entre les 2 points considérés.

Ce sont des tubes cylindriques creux en acier inoxydable (4-6) dont l'extrémité inférieure, arrondie est fermée. Ils sont percés à 40 mm de l'extrémité, de 2 trous de 1 mm de diamètre. Au-dessus des trous un entonnoir soudé sur chaque tube évite leur bouchage par l'eau de ruissellement.

Pour des pertes de charge inférieures à 20 mm de CE la lecture se fait sur un manomètre différentiel à tube incliné gradué au $\frac{1}{10}$ de mm de CE, pour des pertes de charge supérieures on emploie un manomètre différentiel classique en U à tubes verticaux.

On notera que l'air ayant traversé le lit poreux s'échappe à l'atmosphère et que la pression atmosphérique (PA) pendant les essais s'est maintenue constante et égale à 746 mm Hg.

B - Mesures expérimentales et calculs.

Les mesures ont été faites pour des débits d'eau variant de 1 à 9 l/mn et traversant une hauteur de garnissage de 1,23 m. A chaque débit d'eau, l'air a été admis progressivement et par palier jusqu'au point d'engorgement réel de la colonne, c'est-à-dire jusqu'au moment où la perte de charge de la colonne pour un débit d'air donné devient instable et grandit indéfiniment. A chaque palier on relevait les différents facteurs : pressions, températures.

Dans les calculs, tous les débits d'air et d'eau ont été ramenés en kg/m²/s pour une colonne considérée fût vide et les pertes de charge en mètres de colonne d'eau (CE) par mètre de garnissage. Les débits d'air passant par le compteur ont été calculés dans les conditions P_C (pression avant compteur) et T_0 (température de l'air avant compteur). Pour les débits d'air mesurés par le diaphragme nous avons adopté la formule donnée dans le système MK S de la norme AFNOR NF - X 10 - 101.

Exemple de calcul d'un bilan prévisionnel de matière
et de chaleur : essai n° 10 .

Données :

$$\begin{array}{rcl} F & = & 210 \text{ moles/h.} \\ x_{1F} & = & 0,40 \\ R & = & 3 \\ x_{3n'} & = & 0,69 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{rcl} F_1 & = & 84 \text{ moles/h.} \\ F_2 & = & 126 \text{ moles/h.} \end{array}$$

Colonne n° 1 -

Volume d'une mole de binaire à 22°C .

$$\frac{0,40 \times 58,08}{0,789} + \frac{0,60 \times 153,84}{1,591} = 87,8 \text{ cm}^3$$

$$\text{Débit du binaire en l/h} = 18,4$$

$$\text{Index du rotamètre binaire} = 11,5$$

Température d'introduction du binaire au point d'ébullition

$$T_F \text{ en } ^\circ\text{C} = 59,5$$

Débit du tiers corps en moles/h.

$$S = \frac{R F_1 x_{3n'}}{1 - x_{3n'}} = 555 \text{ moles/h.}$$

Débit du tiers corps en l/h. et à 22° C

$$\frac{555 \times 165,85}{1,620} = 57 \text{ l/h.}$$

$$\text{Index du rotamètre tiers corps} = 7,2$$

Température d'introduction du tiers corps

$$T_S \text{ en } ^\circ\text{C} = 71^\circ\text{C}$$

Débit du soutirage W en moles/h.

$$W = S + F_2 = 555 + 126 = 681 \text{ moles/h.}$$

Composition du soutirage

$$x_{1W} = 0$$

$$x_{2W} = 0,19$$

$$x_{3W} = 0,81$$

Température d'ébullition du résidu

$$T_W = 101^\circ \text{ C}$$

Chaleur enlevée par le condenseur

$$Q_C = \Lambda_1 F_1 (R + 1) = 7230 \times 84 \times 4 \text{ cal/h.}$$

Enthalpie des liquides entrant :

$$F h_F = \left[(0,548 \times 58,08 \times 84) + (0,220 \times 153,84 \times 126) \right] 59,5 \text{ cal/h}$$

$$S h_S = 0,223 \times 165,85 \times 555 \times 71 \text{ cal/h}$$

Enthalpie des liquides sortant :

$$W h_W = \left[(0,230 \times 153,84 \times 126) + (0,232 \times 165,85 \times 555) \right] 101 \text{ cal/h}$$

$$D h_D = (0,548 \times 58,08 \times 84 \times 56) \text{ cal/h}$$

Chaleur théorique à fournir au bouilleur

$$Q_B = Q_C + W h_W + D h_D - (F h_F + S h_S) = 3318 \text{ k cal/h}$$

Puissance théorique à fournir au bouilleur

$$3,850 \text{ kW}$$

A cette puissance théorique on ajoutera les pertes calorifiques externes (celles de l'enveloppe du chauffe-ballon principalement).

On peut les estimer variant entre 1 et 1,5 kW , ce qui porte la puissance effective nécessaire aux environs de 5 kW .

Colonne n° 2 :

Données $R_o = 4 .$

$T_{W_o} = 121^{\circ}\text{C} .$

Chaleur enlevée par le condenseur

$$\begin{aligned} Q_{C_o} &= \lambda_2 F_2 (R_o + 1) \\ &= 7150 \times 126 \times 5 \quad \text{cal/h} \end{aligned}$$

Enthalpie des liquides sortant

$$S h_{W_o} = 0,238 \times 165,85 \times 555 \times 121 \quad \text{cal/h}$$

$$D_o h_{D_o} = 0,228 \times 153,84 \times 126 \times 76 \quad \text{cal/h.}$$

Chaleur théorique à fournir au bouilleur

$$Q_{B_o} = Q_{C_o} + S h_{W_o} + D_o h_{D_o} - W h_W = 4878 \text{ kcal/h}$$

Puissance théorique à fournir au bouilleur :

$$5,7 \text{ kW} .$$

Pour la même raison que précédemment, la puissance effective sera de l'ordre de 7 kW.

Exemple de calcul de la température T_I relative au 1er plateau d'épuisement :

Données - Essai n° 9

$$V_n = 4,05 \text{ moles par mole de distillat} \\ (\text{ligne n° 10 - tableau n° 13})$$

$$W = 5,24 \text{ moles par mole de distillat} \\ (\text{ligne n° 4 - tableau n° 13})$$

$$x_{1W} = 0,019 \quad x_{2W} = 0,120 \quad x_{3W} = 0,861 \\ (\text{ligne n°4-5-6 - tableau n° 12})$$

$$T_F = 56,8^\circ\text{C} \quad (\text{ligne n° 13 - tableau n° 13})$$

$$T_{(I')} = 71,0^\circ\text{C} \quad (\text{ligne n° 8 - tableau n° 13})$$

Un liquide de composition donnée ci-dessus est en équilibre d'après les courbes équititres des fig.n° 18 et 19 avec une vapeur de composition :

$$y_{1W} = 0,20 \quad y_{2W} = 0,36 \quad y_{3W} = 0,44$$

1ère approximation : $R_i = 0 \quad V_B = V_n = 4,05$.

Introduite dans l'équation (3) du paragraphe 213, cette valeur impose :

$$x_{1I} = 0,095 \quad x_{2I} = 0,225 \quad x_{3I} = 0,68 \quad .$$

Ce liquide, d'après le réseau d'isotherme de la figure n° 20 bout à la température $T_I = 86,5^\circ\text{C}$. On peut alors résoudre l'équation (2) du paragraphe 213, et déterminer R_i :

$$R_i = 0,50 \text{ mole par mole de distillat}$$

2ème approximation -

$$R_i = 0,50$$

$$V_B = V_n + R_i = 4,55$$

Cette nouvelle valeur modifie quelque peu la composition du liquide au plateau I ainsi que son point d'ébullition. On obtient :

$$x_{1I} = 0,095 \quad x_{2I} = 0,230 \quad x_{3I} = 0,675$$

$$T_I = 86^\circ\text{C} \quad R_i = 0,49$$

Nous voyons que dès la 2ème approximation T_I et R_i sont voisins d'une constante.

Exemple de calcul de la température optimale d'introduction du solvant.

Essai n° 9

Données

$$\begin{aligned} D &= 1 \\ S &= 4,51 \\ V &= 4 \\ L &= RD = 3 \end{aligned}$$

1ère approximation - $x_{3I''} = 0$

$$x_{3n'} = \frac{S}{S+L} = \frac{4,51}{7,51} = \underline{\underline{0,60}}$$

$$y_{3n'} \text{ correspondant} = 0,12$$

$$x_{3I''} = \frac{L+D}{L} y_{3n'} = 0,16$$

2ème approximation -

$$x_{3n'} = \frac{S + L x_{3I''}}{S + L} = \underline{\underline{0,66}}$$

$$y_{3n'} \text{ correspondant} = 0,135$$

$$x_{3I''} = 0,18$$

$$x_{3n'} = \underline{\underline{0,67}}$$

En se rapportant à la courbe d'ébullition $T f(x)$ de la figure n° 16 on en déduit :

$$T_{n'} = T_S = 70,8^{\circ}\text{C} \text{ pour } x_{3n'} = 0,67 .$$

Critique de la validité des hypothèses de Lewis.Application - essai n° 9Données numériques - On considérera une température moyenne de distillation de l'ordre de 60°C :

$$\Delta L_1^0 \text{ à } 60^\circ\text{C} = 7160 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta L_3^0 \text{ à } 60^\circ\text{C} = 9680 \text{ cal/mole}$$

$$R = 3 = L_{(I'')}$$

$$S = 4,51$$

$$V_C = L_C + D = R + D = 4 .$$

$$x_{3n'} \text{ en 1ère approximation} = \frac{S}{S + L_C} = 0,60$$

$$y_{3n'} = 0,13$$

$$1^\circ) \Delta V_V = 4 - \frac{4 \times 7160}{0,87 \times 7160 + 0,13 \times 9680} = 0,18$$

$$2^\circ) x_{3n'} = 0,60 \text{ correspond à une composition pondérale.}$$

$$x_{3p} = 0,775 \text{ soit une chaleur de mixtion de } 85 \text{ cal/100 gr}$$

ou pour une mole de mélange : $h^{\#} = 105 \text{ cal/mole} .$

$$V_O = \frac{105 \times 7,51}{7160} = 0,11$$

$$\text{D'où } \Delta V_V - V_O = 0,07$$

$$\text{et } V_C = V_{n'} + 0,07 .$$

Comme $V_C = 4$ la variation de débit est de 1,5 % environ.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] G.Kortüm et H. Buchholtz - Meisenheimer : Die théorie der distillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Berlin, Göttingen , Heidelberg 1952.
- [2] H. Röck Destillation im laboratorium, extractive et azéotrope destillation - Darmstadt 1960.
- [3] Young Journ.Chem. Soc. 83 (1903)
- [4] Garwin et Hutchinson Ind.Eng.Chem.42 (1950) 727
- [5] Griswold Andres, Van Berg, Kasch - Ind.Eng.chem. 38,65 (1946)
- [6] M.R. Fenske, C.S. Carlson D. Quiggle - I.E.C. 1947,39,1322 .
- [7] M.Bénédict, L.C. Rubin - Trans - Ams.Inst. Chem.Engrs 1945,41, 353.
- [8] J. Chem.Soc.Japan . 55 - 492. 1952
par Tézima, Hioshi, Katoma et Iwaba.
- [9] K. Kummerlé Chemie-Ing.Techn. 1960, 8,513 -
- [10] Stull Ind.Eng. Chem 39-517 1947
- [11] Othmer Ind.Eng.Chem. 32-841 1940.
- [12] Jean Timmermans Volume n° 1 page 710
- [13] Jean Timmermans Volume n° 1 page 709
- [14] Jean Timmermans Volume n° 1 page 318.
- [15] Lerner et Grose Ind.Eng.Chem. 43-1216 1951.

Bibliographie (suite)

- [16] Sherwood et collab. Ind.Eng.Chem. 30-768 - 1938
 - [17] Lobo et collab. Trans.Amer.Inst.Chem.Engrs 41-693 - 1945
 - [18] Zenz , Chem.Eng.Progress 43-415 - 1947
 - [19] Leva " Towers Packings and Packed Towers Design" 1953
 - [20] Kircshbaum - Ver D.Ing.Beiheft H2-33 - 1944
 - [21] Colburn et Schoenborn Trans.Amer.Inst.Chem.Engrs 35-359 1939
 - [22] Paris - Les procédés de rectification dans l'industrie
chimique (Dunod / 1959)
-

DEUXIEME THESE

=====

LES HYDROCYCLONES

Vu et approuvé

NANCY le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Signé : M. ROUBAULT

Vu et permis d'imprimer

NANCY, le

Le Recteur de l'Académie de Nancy
Président du Conseil de l'Université

Signé : P. IMBS

